ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 FÉVRIER 1903,

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT GAUDRY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie la perte qu'elle vient de faire dans la personne de Sir *George-Gabriel Stokes*, Associé étranger, décédé, à Cambridge, le 1er février 1903.

PHYSICO-CHIMIE. — *Une loi relative aux forces électromotrices des piles fondées sur l'action réciproque des dissolutions salines et électrolytes solubles;* par M. **Berthelot**.

« 1. Cette loi est la suivante :

» Lorsque l'on fait agir une base sur un acide, la force électromotrice développée est la somme des forces électromotrices développées par l'action du sel correspondant sur l'acide, d'une part, et sur la base, d'autre part. Les dissolutions réagissantes sont supposées étendues, de titre équivalent, et ne donnant lieu à aucune séparation de produits gazeux ou insolubles, ni à aucun changement progressif, autre que la neutralisation, dans leur constitution intérieure.

» 2. Soient, par exemple, les trois dissolutions

$$AzO^3H,\ 63^g = 5^l, \qquad NaOH,\ 40^g = 5^l, \qquad AzO^3Na,\ 85^g = 5^l,$$

portées à une température telle que $14°$; la force électromotrice E, développée par la réaction $AzO^3H + NaOH$, a été trouvée (1) égale à $0^{volt},56$;

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XXVII, p. 232.

la force électromotrice ε_1, développée par la réaction $AzO^3H + AzO^3Na$, a été trouvée (¹) . . . . $0^{volt},15$;

enfin la force électromotrice ε_2, développée par la réaction $AzO^3Na + NaOH$, a été trouvée (²). . . . . $0^{volt},42$.

» La somme des deux dernières forces électromotrices :

$$0,42 + 0,15 = 0^{volt},57$$

valeur sensiblement égale à la première force électromotrice : $0^{volt},56$.

» Cette concordance est d'autant plus frappante qu'elle est constatée entre des forces électromotrices déterminées il y a deux ans, sans aucune vue préconçue, dans l'ignorance de la loi actuelle, par la méthode et dans les conditions que j'ai décrites avec des électrodes de platine (³).

» Elle se retrouve, comme il va être dit, pour les forces électromotrices que j'ai constatées au cours de l'étude des réactions salines entre divers acides et bases, pourvu que les corps mis en œuvre ne soient pas oxydables dans les conditions des expériences. Cette réserve, relative aux mesures des forces électromotrices constatées avec des électrodes de platine, n'atteint point d'ailleurs la loi elle-même, ainsi qu'il va être dit.

» 3. En effet, il m'a paru indispensable de vérifier la loi d'une façon à la fois plus rigoureuse et plus générale.

» En opérant autrement qu'avec des électrodes de platine, susceptibles d'une polarisation plus ou moins rapide, c'est-à-dire avec des *systèmes à électrodes impolarisables*, j'ai trouvé cette démonstration complète pour les sels d'acides forts et d'acides faibles, aussi bien minéraux qu'organiques que j'ai étudiés. Elle consiste à opposer expérimentalement la force électromotrice, développée par l'action de l'acide sur la base, à la somme des deux forces développées par la réaction, d'une part de l'acide sur son sel, d'autre part de la base sur ce même sel.

» La disposition que j'ai adoptée consiste à constituer avec un élément de pile une chaîne de 6 cellules, séparées par des parois poreuses, telle que la suivante.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 7ᵉ série, t. XXVII, p. 244.

(²) Même Recueil, p. 257.

(³) On doit adopter, comme je l'ai fait observer, les valeurs maxima, observables seulement au bout de quelques minutes, comme les plus exemptes de polarisation. — La première lecture ne compte pas. Sur la méthode employée, voir le Mémoire indiqué ci-dessus, p. 170 et suivantes.

» A l'un des pôles une électrode de zinc amalgamé plonge dans une cellule qui contient une dissolution concentrée de sulfate de zinc (ou d'un autre sel de zinc). Puis, vient une seconde cellule à sulfate de soude ($1^{mol}SO^4Na$ ou 2 équiv. $= 10^l$).

» Une troisième cellule renferme l'acide ($SO^4H^2 = 10^l$); une quatrième cellule la base ($2NaOH = 10^l$); une cinquième cellule du sulfate de soude ($SO^4Na^2 = 10^l$); la dernière cellule contient du sulfate de zinc concentré, avec une électrode de zinc amalgamé.

» On a en définitive la chaîne équivalente :

$$SO^4Zn(Zn)\,|\,SO^4\overbrace{Na^2\,|\,SO^4}^{\varepsilon_1}\overbrace{H^2\,|\,2Na}^{E}\overbrace{OH\,|\,SO^4}^{\varepsilon_2}Na^2\,|\,SO^4Zn(Zn).$$

» L'acide joue le rôle négatif, à la fois par rapport à la base et par rapport au sel neutre; tandis que la base joue le rôle positif, à la fois par rapport à l'acide et par rapport au sel neutre.

» L'électrode gauche (positive) répond à l'acide; l'électrode droite (négative) à la base. La force électromotrice E se trouve ainsi opposée à la somme des deux forces ε_1 et ε_2; comme on peut le constater d'ailleurs par des expériences directes, sur des éléments constitués par les trois systèmes acide + base; acide + sel; acide + base.

» 4. J'ai réalisé cette chaîne à l'aide de deux appareils, disposés différemment et susceptibles de servir chacun à des vérifications spéciales.

» L'un des appareils est constitué par six vases emboîtés les uns dans les autres; les cinq cellules intérieures étant les vases poreux bien connus des éléments Daniell, de capacité décroissante. Il en résulte une grande inégalité de capacité entre les deux vases à SO^4Zn, l'un central, l'autre extérieur, contenant les électrodes.

» L'autre appareil est constitué par six vases de gutta-percha, pareils, en forme de parallélépipèdes juxtaposés, renfermant chacun un quart de litre de liquide. Ces vases sont munis dans leurs parois verticales de larges fenêtres, rigoureusement closes à l'aide d'une feuille de papier ordinaire parcheminé et poreux, commune à deux vases. Les quantités de liquides sont ainsi les mêmes dans chaque cellule. Pour en maintenir la composition invariable, on a disposé, vers le centre de la paroi horizontale inférieure de chaque cellule, un robinet de verre, par lequel le liquide s'écoule goutte à goutte, d'une façon continue, dans un vase situé au-dessous, sans qu'il y ait d'ailleurs contact direct entre le liquide du robinet et celui déjà écoulé.

» D'autre part, au-dessus de chaque cellule on a disposé un vase renfermant le même liquide, lequel s'écoule goutte à goutte, d'une manière continue, vers l'intérieur de la cellule, sans que les deux liqueurs de la cellule et du réservoir supérieur forment un filet continu; c'est-à-dire les deux liqueurs demeurant électriquement isolées l'une de l'autre. La disposition de ces cellules en gutta-percha est plus parfaite et leur

symétrie plus complète que celle des vases poreux emboîtés. Les résultats obtenus avec ces deux appareils sont d'ailleurs les mêmes, comme il va être dit.

» 5. Les conditions des expériences exécutées avec des électrodes impolarisables étant ainsi définies, entrons dans le détail de ces expériences, pour chacun des systèmes mis en œuvre.

» (I). Acide sulfurique et soude. — Chaque liqueur renferme 1^{mol} ($2^{éq}$) dans 10^{l} (sauf les vases à SO^4Zn qui sont plus concentrés). Chaîne électrolytique :

$$(Zn)SO^4Zn\,|\,SO^4\overbrace{Na^2\,|\,SO^4}^{\varepsilon_1}\overbrace{H^2\,|\,2Na}^{E}\overbrace{OH\,|\,SO^4}^{\varepsilon_2}Na^2\,|\,SO^4Zn(Zn).$$

» (a). Cellules de gutta-percha :

1re expérience... $0^{volt},015$ Autre expérience... $0^{volt},018$ Autre... $0^{volt},021$

» Il y a inversion des pôles. Ces expériences ont été faites à des jours différents et chaque fois avec des liquides nouveaux.

» (b). Vases poreux emboîtés........... $0^{volt},006$

» On voit que la somme $E-(\varepsilon_1+\varepsilon_2)$ est sensiblement nulle, en fait.

» D'autre part, le calcul exécuté avec les valeurs des forces électromotrices mesurées sur chaque couple séparé, au moyen d'électrodes de platine, par les méthodes que j'ai décrites précédemment, donne

$$E=0^{volt},62,\qquad (\varepsilon_1=0^{volt},24+\varepsilon_2=0^{volt},405)=0^{volt},645,$$

c'est-à-dire $E=\varepsilon_1+\varepsilon_2$ sensiblement; sauf un léger excès, 0,025, qui correspond précisément et à la fois aux valeurs observées et à l'inversion des pôles. Cette dernière indique l'existence d'une action secondaire résiduelle, très accessoire. On voit que la loi est vérifiée avec des électrodes impolarisables et qu'elle confirme en même temps les forces électromotrices trouvées avec des électrodes de platine.

» *Contrôles*. — D'après la loi indiquée, on doit obtenir la même force électromotrice qu'avec le couple

$$SO^4\overbrace{H^2\,|\,Na}^{E}OH$$

au moyen de trois cellules disposées en interposant du sulfate de soude entre l'acide et la base

$$SO^4\overbrace{H^2\,|\,SO^4}^{\varepsilon_1}\overbrace{Na^2\,|\,2Na}^{\varepsilon_2}OH.$$

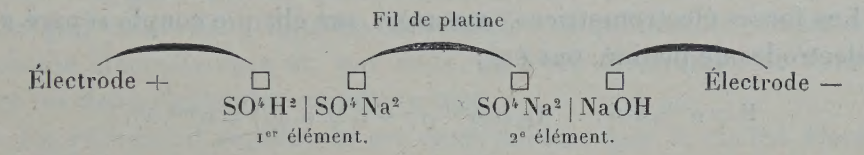
» On a opéré avec trois vases concentriques, dont deux poreux, et des électrodes de platine.

» En fait, l'expérience a donné $E = 0^{volt},63$; ce qui répond d'ailleurs à la somme des deux forces électromotrices des deux couples suivants, mesurées séparément au cours de cette expérience spéciale :

$$\left.\begin{array}{ll} \varepsilon_1 = SO^4H^2 \mid SO^4Na^2 \ldots\ldots\ldots\ldots & 0,24 \\ \varepsilon_2 = SO^4Na^2 \mid 2\,NaOH \ldots\ldots\ldots\ldots & 0,40 \end{array}\right\} 0,64$$

» On peut aller plus loin, en supprimant toute communication par chaîne de liquides électrolytiques entre les deux systèmes précédents :

1er élément de pile : $SO^4H^2 \mid SO^4Na^2$.. $0^{volt},24 = \varepsilon_1$ (mesuré directement)
2e élément de pile : $SO^4Na^2 \mid 2NaOH$. $0^{volt},405 = \varepsilon_2$ (mesuré directement)



» Chaque élément séparé étant ainsi formé de deux vases concentriques, on a assemblé les deux éléments à l'aide d'un fil de platine, soudé de part et d'autre avec deux électrodes de platine plongeant dans le sulfate de soude, et l'on a obtenu par mesure directe . . . . $E = 0^{volt},615$, valeur égale sensiblement à la somme des valeurs.. $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 0,24 + 0,405$, lesquelles venaient d'être observées auparavant sur les mêmes éléments séparés.

» On voit par là que les électrodes n'étaient guère polarisées dans les conditions où j'ai opéré. Le faible écart entre les valeurs observées est attribuable d'ailleurs à la polarisation; car en séparant les éléments et mesurant aussitôt leurs forces électromotrices respectives, on a trouvé : $0^{volt},21$ et $0^{volt},405$, dont le total est $0^{volt},615$.

» La *jonction purement métallique* qui vient d'être définie a donc joué le même rôle que le siphon rempli par un *électrolyte liquide*, tel que le sulfate de soude, employé ordinairement par les physiciens.

» (I *bis*). Citons encore une expérience faite avec une autre chaîne de six vases emboîtés, le sulfate de soude ayant été remplacé par du chlorure de sodium. Changement de nature des ions négatifs.

$$SO^4Zn(Zn) \mid Na\overset{\varepsilon_1}{\widehat{Cl \mid SO^4}}\overset{E.}{\widehat{H^2 \mid 2}}Na\overset{\varepsilon_2}{\widehat{OH \mid Na}}Cl \mid SO^4Zn(Zn) : 0^{volt},03;\ \text{inversion des pôles.}$$

$$E = 0,62; \qquad (\varepsilon_1 = 0,26 + \varepsilon_2 = 0,405) = 0,665.$$

» Il y a toujours concordance approchée, bien que la chaîne électrolytique comprenne des sels à ions négatifs différents.

» (II). Acide chlorhydrique et soude. — Chaque liquide renferme 1^éq dans 5^l (sauf $ZnCl^2$ concentré) :

$$ZnCl^2(Zn) \mid Na\overbrace{Cl \mid H}^{\varepsilon_1}\overbrace{Cl \mid Na}^{E}\overbrace{OH \mid Na}^{\varepsilon_2}Cl \mid ZnCl^2(Zn).$$

» (*a*) Cellules de gutta-percha. — 1re exp., $0^{volt},015$ | 2e exp., $0^{volt},016$. Inversion des pôles.

» (*b*) Vases poreux emboîtés. — L'inversion est un peu plus lente à se produire; sans doute à cause de la lenteur de l'imbibition. On obtient ainsi finalement $0^{volt},007$.

» Les forces électromotrices, mesurées sur chaque couple séparé avec des électrodes de platine, ont été :

$$E = 0^{volt},555; \qquad (\varepsilon_1 = 0^{volt},17 + \varepsilon_2 = 0,40) = 0^{volt},57.$$

» La valeur de E est très voisine de $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ avec léger excès de la somme de ces derniers.

» La loi est donc confirmée avec des électrodes impolarisables et elle vérifie les valeurs trouvées avec électrodes de platine.

» A la suite de cette expérience, j'ai enlevé les deux vases renfermant NaCl, ce qui a pour effet de modifier complètement la chaîne, en faisant intervenir les réactions séparées de l'acide et de la base sur le chlorure de zinc. Le système étant cette fois

$$ZnCl^2\overbrace{(Zn) \mid H}^{\varepsilon_1}\overbrace{Cl \mid Na}^{E}\overbrace{OH \mid Zn}^{\varepsilon_2}Cl^2(Zn)$$

on obtient alors une force électromotrice notable pour ce système ; soit, au bout de quelque temps, $0^{volt},17$ à $0^{volt},19$. Ce qui se comprend, les forces ε_1 et ε_2 se rapportant à des ions différents. En outre, les effets sont complexes : il y a inversion dans les premiers moments, avec développement d'une force électromotrice de $0^{volt},11$; puis le courant tombe à zéro, change de signe, revenant à celui qui conviendrait au système simple $HCl + NaOH$, et la force électromotrice monte peu à peu jusqu'à $0^{volt},19$. Ces effets paraissent dus en partie à la précipitation de l'oxyde de zinc, qui imprègne en proportions croissantes la paroi interposée entre NaOH et $ZnCl^2$, et, jusqu'à un certain point, à des changements de constitution chimique intérieure des liquides, résultant de leur mélange.

» De semblables divergences, attribuables à la précipitation de l'oxyde de zinc au contact du sel de zinc terminal et de l'alcali, ont été observées également avec les autres acides, lorsqu'on opère avec les systèmes formés de quatre cellules, analogues au précédent.

» Elles se manifestent également, même sans qu'il y ait formation d'aucun précipité, dans plusieurs autres systèmes à quatre et à trois cellules que je signalerai ailleurs : tantôt lorsque plusieurs ions négatifs ou positifs différents font partie d'une même chaîne électrolytique; tantôt en raison du changement de constitution intérieure des liquides électrolysables, en raison du mélange progressif de ces liquides par l'intermédiaire de la paroi poreuse séparatrice.

» Ces changements vont parfois jusqu'à déterminer l'inversion de signe électrique entre deux liquides consécutifs : ce qui modifie complètement la chaîne électrolytique et, par suite, la force électromotrice constatée entre les deux électrodes impolarisables.

» En résumé, il résulte, de ces observations, que la chaîne électrolytique constituée par une série de liquides salins ne saurait être assimilée à la chaîne métallique de Volta, où la conductibilité est purement métallique et où la force électromotrice dépend uniquement des deux métaux extrêmes.

» Les phénomènes divers que je viens de signaler appartiennent souvent à une catégorie différente de ceux que j'étudie dans le présent Mémoire. Ils sont fort intéressants; mais ils réclament une discussion, dont je réunis en ce moment les données expérimentales, me bornant à donner aujourd'hui la loi qui me paraît tout à fait démontrée.

» *Contrôles.* — D'après ce qui précède, le système de trois cellules

$$\mathrm{H}\overset{\varepsilon_1}{\overbrace{\mathrm{Cl}\,|\,\mathrm{Na}}}\overset{\varepsilon_2}{\overbrace{\mathrm{Cl}\,|\,\mathrm{Na}}}\mathrm{OH}$$

doit être équivalent au couple

$$\mathrm{H}\overset{\mathrm{E}}{\overbrace{\mathrm{Cl}\,|\,\mathrm{Na}}}\mathrm{OH}$$

comme force électromotrice. En fait, la mesure de celle-ci, dans le système de trois cellules, avec électrodes de platine, a donné $E = 0^{\text{volt}},515$.

» Cette valeur s'est établie peu à peu au bout d'une heure, dans les conditions décrites par mon précédent Mémoire.

» Si l'on tient compte d'une faible polarisation, elle peut être assimilée à la mesure directe, exécutée avec HCl | NaOH, soit $E = 0^{\text{volt}},55$.

» Soient maintenant les deux éléments distincts

$$HCl \mid NaCl \quad \text{et} \quad NaCl \mid NaOH.$$

Ils ont fourni :

$$\varepsilon_1 = 0^{\text{volt}},17; \qquad \varepsilon_2 = 0^{\text{volt}},40.$$

» La somme trouvée $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = 0^{\text{volt}},57$.

» J'associe alors ces deux éléments par les vases à NaCl au moyen de deux électrodes de platine soudées à un fil du même métal. On a trouvé

$$E = 0^{\text{volt}},53,$$

valeur presque identique à $0^{\text{volt}},55$.

Electrode + □ □ □ □ Électrode —
HCl | NaCl NaCl | NaOH

» Or la jonction a lieu ici par un fil de platine et elle équivaut, au point de vue de la somme des forces électromotrices, à la jonction des vases poreux par une dissolution de NaCl. La jonction réelle par électrolyte se trouve ainsi équivalente à une jonction virtuelle par fil métallique.

» Ces expériences sont semblables à celles qui ont été faites plus haut avec la soude, l'acide sulfurique et le sulfate de soude, et le résultat obtenu a été pareil : ce qui montre que la polarisation était sensiblement négligeable.

» Voici maintenant des expériences exécutées avec 6 cellules dont les ions négatifs n'étaient pas les mêmes que dans les précédentes.

» Changement de nature des ions négatifs :

(II *bis*) $SO^4Zn\,(Zn) \mid Na\overbrace{Cl \mid H}^{\varepsilon_1.}\overbrace{Cl \mid Na}^{E.}\overbrace{OH \mid Na}^{\varepsilon_2.}Cl \mid SO^4Zn\,(Zn)$.

» Vases poreux; $0^{\text{volt}},02$; inversion des pôles. Il y a concordance.

» La chaîne intérieure étant la même, les cellules extrêmes seulement étant changées, le calcul de E est le même que dans (II).

(II *ter*) $SO^4Zn\,(Zn) \mid SO^4\overbrace{Na^2 \mid H}^{\varepsilon_1.}\overbrace{Cl \mid Na}^{E.}\overbrace{OH \mid SO^4}^{\varepsilon_2.}Na^2 \mid SO^4Zn\,(Zn)$.

» Vases poreux, E sensiblement nul.

» Calcul : $E = 0,555$; $(\varepsilon_1 = 0,18 + \varepsilon_2 = 0,40) = 0,58$.

» Concordance, malgré la différence des ions.

» On remarquera que les expériences (I) se rapportent à un acide fort

et bibasique; tandis que les expériences (II) portent sur un acide fort et monobasique.

» (III). ACIDE AZOTIQUE ET SOUDE. — Chaque liqueur renferme $1^{éq}$, dans 5^l (sauf les vases à azotate de zinc ou analogues qui sont concentrés).

$$(AzO^3)^2Zn(Zn) \mid AzO^3\overset{\varepsilon_1.}{\overbrace{Na \mid AzO^3}}\overset{E.}{\overbrace{H \mid NaOH}}\overset{\varepsilon_2.}{\overbrace{\mid AzO^3}}Na \mid (AzO^3)^2Zn(Zn).$$

» (a) Cellules de gutta-percha. Force électromotrice : $0^{volt},015$; inversion des pôles.

» (b) Vases poreux emboîtés. Force électromotrice : 0,02; inversion.

» D'après les mesures faites sur des couples séparés, avec électrodes de platine : $E = 0^{volt},56$:

$$(\varepsilon_1 = 0,15 + \varepsilon_2 = 0,42) = 0^{volt},57.$$

» La loi est donc encore confirmée avec des électrodes impolarisables et elle vérifie les valeurs trouvées avec des électrodes de platine.

» Si l'on enlève les deux AzO^3Na, on observe des phénomènes analogues à ceux indiqués plus haut pour l'acide chlorhydrique, les valeurs des forces électromotrices finales étant alors également très notables.

» (III *bis*). Changement de nature des ions négatifs.

$$SO^4Zn(Zn) \mid AzO^2\overset{\varepsilon_1.}{\overbrace{Na \mid AzO^3}}\overset{E.}{\overbrace{H \mid NaO}}\overset{\varepsilon_2.}{\overbrace{H \mid AzO^3}}Na \mid SO^4Zn(Zn).$$

» Cellules à gutta. Force électromotrice : 0,015. Inversion des pôles.

» Le calcul est le même que ci-dessus et par conséquent la confirmation.

» Il s'est agi jusqu'ici d'acides forts. Voici maintenant un acide faible.

» (IV). ACIDE BORIQUE ET SOUDE. — Concentrations équivalentes aux précédentes. Six vases emboîtés :

$$SO^4Zn(Zn) \mid Bor\overset{\varepsilon_1.}{\overbrace{ax \mid Acide}}\ borique \overset{E.}{\overbrace{\mid NaO}}\overset{\varepsilon_2.}{\overbrace{H \mid Borax}} \mid SO^4Zn(Zn).$$

» Force électromotrice : $0^{volt},01$. Inversion des pôles.

» On a trouvé, par expérience, sur les couples séparés, avec électrodes de platine,

$$E = 0^{volt},29; \qquad (\varepsilon_1 = 0,16 + \varepsilon_2 = 0,15) = 0^{volt},31.$$

» C'est toujours la confirmation de la loi, par expérience, avec électrodes

impolarisables, et en outre la vérification des forces électromotrices trouvées avec des électrodes de platine.

» Faisons maintenant intervenir une base d'un caractère tout différent de la soude : l'ammoniaque, dont le rôle vis-à-vis de l'eau est dissemblable.

» (V). ACIDE CHLORHYDRIQUE ET AMMONIAQUE. — Concentrations équivalentes aux précédentes. Vases de gutta-percha :

$$\varepsilon_1. \qquad E. \qquad \varepsilon_2.$$
$$ZnCl^2(Zn) \mid Am\,Cl \mid H\,Cl \mid Az\,H^3 \mid Am\,Cl \mid Zn\,Cl^2(Zn).$$

» Force électromotrice : $0^{volt},013$. Inversion des pôles.

» On a trouvé par expérience, sur les couples séparés, avec électrodes de platine :

$$E = 0^{volt},38; \qquad (\varepsilon_1 = 0,14 + \varepsilon_2 = 0,25) = 0^{volt},39.$$

» (V *bis*). Changement d'ions négatifs.

$$\varepsilon_1. \qquad E. \qquad \varepsilon_2.$$
$$SO^4Zn(Zn) \mid Am\,Cl \mid H\,Cl \mid Az\,H^3 \mid Am\,Cl \mid SO^4Zn(Zn).$$

» Six vases emboîtés. Force électromotrice : 0,0.

» Ce sont toujours les mêmes vérifications.

» (VI). ACIDE SULFURIQUE ET AMMONIAQUE. — Concentrations équivalentes aux précédentes ($1^{éq} = 5^l$). Vases de gutta-percha.

$$\varepsilon_1 \qquad E \qquad \varepsilon_2$$
$$SO^4Zn(Zn) \mid SO^4Am^2 \mid SO^4H^2 \mid 2\,Az\,H^3 \mid SO^4Am^2 \mid SO^4Zn(Zn).$$

Force électromotrice : $0^{volt},001$. Inversion des pôles.

» On a trouvé par expérience, avec couples séparés à électrodes de platine :

$$E = 0^{volt},51; \qquad (\varepsilon_1 = 0,29 + \varepsilon_2 = 0,24) = 0^{volt},53.$$

» La loi se confirme toujours ; et elle vérifie les forces électromotrices mesurées avec des électrodes de platine.

» Voici encore le système triple :

$$\varepsilon_1 \qquad \varepsilon_2$$
$$SO^4H^2 \mid SO^4Am^2 \mid 2\,Az\,H^3.$$

» E trouvé : $0^{volt},52$; ce qui concorde avec la valeur ci-dessus obtenue

avec le couple

$$\overbrace{SO^4 H^2 \mid 2 Az H^3}^{E}$$

» D'autre part

$$\text{pôle} + \quad \square \; SO^4H^2 \mid SO^4Am^2 \; \square \qquad \square \; SO^4Am^2 \mid 2AzH^3 \; \square \quad \text{pôle} -$$
$$\varepsilon_1 \qquad\qquad\qquad \varepsilon_2$$

» Avant l'expérience et séparément, les deux couples ont fourni :

$$\varepsilon_1 = 0^{volt},29; \qquad \varepsilon_2 = 0,26;$$

» Après leur association :

$$E = 0^{volt},55. \qquad Or\,(\varepsilon_1 = 0,29 + \varepsilon_2 = 0,27) = 0^{volt},56.$$

» Aussitôt après la séparation des deux éléments, on a repris les deux mesures distinctes :

$$\varepsilon_1 = 0,28; \quad \varepsilon_2 = 0^{volt},24. \qquad \text{Somme} = 0^{volt},52.$$

» Il y a toujours concordance : ce qui montre à la fois l'absence de polarisation notable et la généralité de la relation.

» Nous allons examiner les acides organiques. La loi générale étudiée avec des électrodes impolarisables s'y vérifie également. Mais les forces électromotrices mesurées sur les couples séparés, avec des électrodes de platine, donnent des écarts souvent considérables ; ce qui s'accorde d'ailleurs parfaitement avec mes observations antérieures sur l'acide formique et dans divers autres cas. L'anomalie provient de la grande oxydabilité de cet ordre d'acides, surtout sous l'influence du platine ; ainsi que je l'ai expliqué en détail à cette occasion, dans mon étude sur l'acide formique [1]. Toutefois cette anomalie n'existe pas avec des électrodes impolarisables : dans ce cas la loi, au contraire, est confirmée, ainsi qu'il résulte des expériences suivantes.

» (VII). Acide formique et soude. — Concentrations équivalentes aux précédentes ($1^{éq} = 5^l$).

$$(CHO^2)Zn \mid CHNa\overbrace{O^2 \mid CH^2O^2}^{\varepsilon_1} \overbrace{\mid NaOH}^{E} \overbrace{\mid CHNaO^2}^{\varepsilon_2} \mid (CHO^2)^2Zn\,(Zn).$$

[1] Cf. *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XXVII, p. 215, 217, 237.

» Cellules en gutta-percha.

» Force électromotrice trouvée : $0^{volt},015$. Inversion des pôles.

» Le calcul est impossible au moyen des forces électromotrices des couples séparés; parce que la valeur de E obtenue avec des électrodes de platine est nulle, ou même intervertie par la polarisation.

» (VII *bis*). Changement des ions négatifs.

$$SO^4Zn(Zn) \mid CHNa\overset{\varepsilon_1}{\overbrace{O^2 \mid CH^2}}\overset{E}{\overbrace{O^2 \mid Na}}\overset{\varepsilon_2}{\overbrace{OH \mid CH}}NaO^2 \mid SO^4Zn(Zn).$$

Cellules en gutta-percha : $0^{volt},017$. Inversion des pôles.

» La loi générale se vérifie toujours avec les électrodes impolarisables.

» (VIII). Acide acétique et soude. — Concentrations équivalentes aux précédentes ($1^{éq} = 5^{l}$) :

$$(C^2H^3O^2)^2Zn(Zn) \mid C^2H^3Na\overset{\varepsilon_1}{\overbrace{O^2 \mid C^2H^4}}\overset{E}{\overbrace{O^2 \mid Na}}\overset{\varepsilon_2}{\overbrace{OH \mid C^2}}H^3NaO^2 \mid C^2H^3O^2)^2Zn(Zn).$$

6 vases emboîtés..................	$0^{volt},018$	Inversion des pôles.
Cellules de gutta..................	$0^{volt},019$	Id.

» D'après les observations faites avec des couples séparés, E trouvée avec les électrodes de platine $= 0^{volt},49$.

$$\varepsilon_1 = 0,34; \qquad \varepsilon_2 = 0,26.$$

» Avec les électrodes de platine, l'oxydation et la polarisation paraissent se produire surtout sur le couple ε_1. En tout cas, l'oxydation fait intervenir la polarisation, sinon instantanée, comme celle observée avec l'acide formique, du moins bien plus prompte qu'avec les acides minéraux inoxydables. Mais la loi est toujours vérifiée avec les électrodes impolarisables.

» (VIII *bis*). $SO^4Zn(Zn) \mid C^2H^3Na\overset{\varepsilon_1}{\overbrace{O^2 \mid C^2}}H^4\overset{E}{\overbrace{O^2 \mid Na}}\overset{\varepsilon_2}{\overbrace{OH \mid C^2}}H^3NaO^2 \mid SO^4Zn(Zn).$

6 vases poreux.................... $0^{volt},004$ Inversion progressive.

» (IX). Acide oxalique et soude. — Concentrations équivalentes aux précédentes :

» Cellules de gutta-percha :

$$SO^4Zn(Zn)C^2Na^2\overset{\varepsilon_1}{\overbrace{O^4 \mid C^2}}H^2\overset{E}{\overbrace{O^4 \mid 2}}Na\overset{\varepsilon_2}{\overbrace{OH \mid C^2}}Na^2O^4 \mid SO^4Zn(Zn).$$

$0^{volt},01$ Inversion des pôles.

» D'après les observations faites avec des couples séparés et des électrodes de platine :

$$E = 0^{volt},47; \qquad (\varepsilon_1 = 0,18 + \varepsilon_2 = 0,37) = 0^{volt},55.$$

L'écart est moindre qu'avec l'acétate.

» On voit que cette fois, avec les électrodes de platine, l'oxydation et la polarisation semblent se produire surtout sur le couple ε_2. Aussi E trouvé avec les électrodes de platine est-il trop faible, pour les mêmes motifs qu'avec l'acide acétique.

» Au contraire, la loi générale est toujours vérifiée avec les électrodes impolarisables.

» (X). Acide lactique et soude. — Concentrations équivalentes aux précédentes ($1^{éq} = 5^l$) :

$$SO^4Zn\,(Zn)\,C^3H^5Na\overset{\varepsilon_1}{\widehat{O^3|C}}^3H^6\overset{E}{\widehat{O^3|C}}^3H^5Na\overset{\varepsilon_2}{\widehat{O^3|SO}}^4Zn\,(Zn).$$

Cellules de gutta-percha.......... $0^{volt},017$ Inversion des pôles.

» La loi est donc toujours vérifiée. — Soit encore, les mesures faites sur des couples séparés avec les électrodes de platine :

$$E = 0^{volt},49; \qquad (\varepsilon_1 = 0^{volt},32 + \varepsilon_2 = 0,22) = 0^{volt},54.$$

» Ici, l'écart est peu considérable; surtout si l'on tient compte de la force électromotrice résiduelle observée avec des électrodes impolarisables : $0^{volt},017$. Ce qui montre que l'acide lactique donne lieu à des effets de polarisation moins accentués que l'acide acétique.

» En somme, on voit que l'emploi des électrodes de platine, réalisé avec méthode, et dans les conditions indiquées, a fourni des résultats satisfaisants, toutes les fois que les acides (ou leurs sels) n'ont pas été oxydables au contact de ces électrodes de platine.

» Quant à la loi énoncée au début du présent Mémoire, elle a été vérifiée avec des électrodes impolarisables sur tous les acides étudiés ici; ce qui prouve qu'il ne s'agit pas d'une relation accidentelle et de coïncidences fortuites. Les expériences que je poursuis semblent même indiquer l'existence d'une loi encore plus générale, dont je poursuis l'examen.

» Quoi qu'il en soit, la signification théorique d'une loi de ce genre mérite une attention particulière dans le cas où elle s'applique aux réactions des dissolutions salines; surtout si l'on envisage les sources de l'énergie qui est susceptible d'engendrer les forces électromotrices mani-

festées dans ces réactions salines et spécialement l'existence du courant continu que ces forces déterminent; continuité dont j'ai donné ailleurs la démonstration ([1]).

» En effet, il est facile de ramener à une origine chimique l'origine de la force électromotrice développée dans la réaction d'un acide sur une base. J'ai démontré que les valeurs numériques elles-mêmes, comparées avec les chaleurs de neutralisation, concordent avec cette explication, au moins d'une façon approchée ([2]). Certaines différences de second ordre, qui se manifestent dans les cas actuels, résultent de la formule bien connue d'Helmholtz ([3]). Au contraire, circonstance singulière, l'énergie attribuable aux phénomènes chimiques ne semble intervenir que pour une faible part, d'après les mesures thermochimiques, dans la production des forces électromotrices dont cette force totale est la somme d'après la loi étudiée, je veux dire la résultante : à savoir les deux réactions de l'acide sur son sel et de la base sur ce même sel. Je ne parle pas ici de forces électromotrices momentanées, attribuables à un simple contact, mais de forces électromotrices susceptibles de produire un courant continu, prolongé pendant plusieurs minutes; dans les limites et avec les caractères des phénomènes que j'ai exposés, ainsi que les mesures d'intensité, dans mes précédents Mémoires. Mais, dans ce cas, de telles énergies semblent résulter de l'intervention d'énergies extérieures aux systèmes mis en expérience, c'est-à-dire puisées dans le milieu ambiant : énergies assimilables aux énergies qui interviennent pour ramener à la température initiale les systèmes refroidis par l'évaporation, la fusion, la dissolution de leurs composants; ou bien encore par le développement de leur dissociation chimique, tels que les mélanges réfrigérants notamment. En un mot, il semble que le développement de la dissociation électrolytique intervienne dans cette circonstance, pour expliquer la genèse de l'énergie qui préside à la production des forces électromotrices. Elle interviendrait dès lors d'une façon analogue aux phénomènes physicochimiques (qui viennent d'êtres rappelés) dans la genèse des énergies thermochimiques : cela, suivant des mécanismes généraux de l'ordre de ceux dont j'ai fait une analyse détaillée et sur lesquels j'ai constamment appelé l'attention, en établissant les conditions qui doivent être remplies pour vérifier le principe du travail maximum. »

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XXVII, p. 175 et *passim*.
([2]) Même Recueil, p. 227, 332, etc
([3]) Même Recueil, p. 149.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Calcul direct et simple de la vitesse de propagation du front ou de la tête d'une onde, dans un milieu ayant des équations de mouvement compliquées.* Note de M. **J. Boussinesq**.

« I. Hugoniot a montré ([1]) que, lorsqu'on se borne à l'étude de la tête d'une onde progressant dans un fluide en repos, il existe, pour la vitesse de propagation, même sans que l'équation du mouvement soit linéaire (sauf par rapport aux dérivées les plus élevées qui y figurent), une formule générale, facile à déduire de cette équation de mouvement. Et l'on trouve un exemple remarquable de la même simplicité de propagation des têtes d'ondes dans le cas d'un milieu élastique soumis à des résistances proportionnelles, soit à la vitesse, soit au déplacement; car de telles résistances n'y interviennent pas ([2]). Voici à quels termes simples peut, ce me semble, se réduire la démonstration de ce fait, soit pour une onde, soit même pour un changement quelconque u d'état physique (température, densité, vitesse, déplacement, etc.), se produisant, dans un milieu matériel dont une région garde encore son état primitif *uniforme*, à la surface d'envahissement de cette région par le changement u survenu dans l'autre.

» II. Imaginons qu'on ait pris, en le dirigeant vers la région encore tranquille, un axe des x normal à la surface en question, sensiblement plane; et admettons (ce qu'on pourra généralement faire dans des étendues assez restreintes), d'une part, l'homogénéité du milieu, c'est-à-dire la constance de ses coefficients physiques, d'autre part, l'uniformité de u sur chaque couche parallèle à la surface, ou sa dépendance de x et du temps t, à l'exclusion d'autres variables.

» Dans la région récemment envahie, le changement *naissant* u aura ses dérivées premières, en x ou t, incomparablement plus grandes, numériquement, qu'il n'est lui-même; car il constitue leur intégrale $\int \frac{du}{dx}\,dx$ ou $\int \frac{du}{dt}\,dt$, prise à partir ou de la tête de l'onde jusqu'en (x, y, z), ou de l'instant de la cessation du repos en (x, y, z) jusqu'à l'époque t actuelle, c'est-à-dire dans un champ $\int dx$ ou $\int dt$ infiniment petit; intégrale tou-

---

([1]) *Comptes rendus,* t. CI, p. 794; 26 octobre 1885.
([2]) Voir le précédent *Compte rendu,* p. 338.

jours inférieure (quant aux valeurs absolues) au produit de la dérivée considérée $\frac{du}{d(x,t)}$, en train de s'éloigner de *zéro*, par le champ $\int dx$ ou $\int dt$. Pour la même raison, ces dérivées premières de u y sont très petites par rapport aux dérivées secondes dont elles constituent des intégrales analogues; ces dérivées secondes sont, de même, très petites par rapport aux dérivées troisièmes; et ainsi de suite, jusqu'aux plus élevées de chaque espèce (en x ou en t) figurant dans l'équation du phénomène, seules susceptibles, dans cette équation, de varier sans continuité, ou de *débuter* par une valeur sensible. En effet, la loi du phénomène n'aurait plus de sens si certaines des dérivées *qui y figurent* n'existaient pas, comme il arriverait aux moments où les plus élevées de chaque espèce, en x ou t, que nous supposerons d'abord être du même ordre, le $n^{\text{ième}}$, auraient leurs intégrales (dérivées d'ordres inférieurs) discontinues.

» III. Donc l'équation donnée, aux différentielles partielles, si elle est linéaire par rapport aux dérivées du $n^{\text{ième}}$ ordre et qu'elle contienne assez de ces dérivées du $n^{\text{ième}}$ ordre pour que toutes les dérivées d'ordre moindre y figurant aussi en soient des intégrales, pourra être réduite, *près de la tête de l'onde*, à ses termes affectés des dérivées d'ordre n, dans lesquels d'ailleurs il sera permis d'annuler la fonction u et ses dérivées d'ordres moindres, comme on l'aura fait ainsi dans tous les termes supprimés; et cela, avec une approximation relative d'autant plus grande qu'on se tiendra plus rapproché de la région où $u = 0$. L'équation du problème y deviendra par conséquent linéaire, à coefficients constants, et homogène quant à l'ordre des dérivées de u y figurant. Soit alors

$$(1)\qquad \mathrm{a}\frac{d^n u}{dx^n} + \mathrm{b}\frac{d^n u}{dx^{n-1}\,dt} + \mathrm{c}\frac{d^n u}{dx^{n-2}\,dt^2} + \ldots = 0,$$

cette équation réduite. On y satisfera par des intégrales particulières de la forme $u = f(x - \omega t)$, avec f fonction arbitraire et ω racine de l'équation algébrique du $n^{\text{ième}}$ degré

$$(2)\qquad \mathrm{a} - \mathrm{b}\omega + \mathrm{c}\omega^2 - \ldots = 0.$$

» Il suffit donc, d'une part, que celle-ci admette une racine ω réelle et positive, d'autre part, que $f(x)$ exprime, à l'époque $t = 0$, le changement u aux environs de la surface séparative (mobile), pour que la propagation effective du mouvement y soit, ou du moins puisse y être exprimée par l'intégrale $f(x - \omega t)$, évidemment représentative d'une propagation *uni-*

forme de célérité ω. Et il est clair qu'alors les termes de l'équation donnée du problème supprimés préalablement, ou affectés de u et de ses dérivées des $n-1$ premiers ordres, n'influent nullement sur cette célérité ω de la tête ou du front de l'onde.

» IV. Lorsque les n racines de l'équation (2) sont réelles et qu'une *seule* est positive ou correspond à un mouvement propagé vers les x positifs, l'intégrale générale, somme des n solutions particulières, exprime la superposition de n ondes, dont les $n-1$ émanant de la région des x infinis positifs sont annulées par la condition de repos primitif de cette région, en même temps que la partie la plus antérieure de la $n^{\text{ième}}$. Donc l'expression $f(x-\omega t)$ de u, pour la tête de l'onde, devient alors non seulement possible, mais inévitable.

» Tel est justement le cas de la corde vibrante, où $n=2$, et qui constitue le type simple de la plupart des phénomènes ondulatoires. L'équation des télégraphistes s'y réduit, par la suppression des deux termes où figurent la fonction u et sa dérivée première en t. Voilà pourquoi la tête de l'onde électrique progresse comme si ces termes n'existaient pas.

» V. La méthode cesse d'être applicable, quand une dérivée de u, d'ordre inférieur à n, figure dans l'équation et que les dérivées $n^{\text{ièmes}}$ de u, dont celle-là pourrait être intégrale, y font totalement défaut, comme, par exemple, quand l'équation, du second ordre, contient, ainsi qu'il arrive dans la théorie analytique de la chaleur, $\frac{du}{dt}$, sans contenir aucune des deux dérivées $\frac{d^2u}{d(x,t)\,dt}$. Car, alors, cette dérivée, d'ordre inférieur à n, n'est *masquée* par aucune autre dérivée dans l'équation; et elle y subsiste pleinement, si près qu'on soit de la tête de l'onde. En réalité, il n'y a, dans ce cas, réellement plus de *tête*, dès que la propagation a commencé, la fonction u ne s'y annulant d'une manière continue que pour x infini. Essayons, sans entrer dans les détails, de le reconnaître par la même méthode, en recourant, pour suppléer à son insuffisance, au sentiment de la continuité des phénomènes naturels.

» Supposons que la dérivée, d'ordre n, absente de l'équation du problème soit ou $\frac{d^nu}{dx^n}$, ou $\frac{d^nu}{dt^n}$. Suivant que c'est la première ou la seconde, introduisons fictivement dans (1), pour rendre la méthode applicable, un terme de la forme $\varepsilon\frac{d^nu}{dx^n}$ ou de la forme $\varepsilon\frac{d^nu}{dt^n}$, avec ε très voisin de zéro. L'équation (2) aura, dès lors, ou ε pour premier terme, ou $\pm\varepsilon\omega^n$ pour

dernier terme du premier membre. Et l'évanouissement final de ε donnera lieu à une racine, ω, nulle dans le premier cas, infinie dans le second. Or, dans le premier cas, où la tête de l'onde, si elle existait d'une manière *continue*, serait ainsi immobilisée (vu $\omega = 0$) en un certain point d'abscisse x, u et ses dérivées en t s'y annuleraient *identiquement*, sans qu'il en fût généralement de même des dérivées de u en x ou, du moins, de la plus élevée entrant dans l'équation proposée ; et celle-ci ne se trouverait pas satisfaite. Dans le second cas, la tête de l'onde, animée d'une célérité ω infinie, serait instantanément portée jusqu'aux abscisses x infinies.

» Tant dans un cas que dans l'autre, le raccordement de l'état primitif uniforme $u = 0$ avec l'état troublé variable u se fera donc *asymptotiquement*, aussitôt après le début du phénomène.

» VI. C'est bien ce que montrent, quand l'état initial $u_0 = f(x)$ s'annule pour les grandes valeurs positives de x, les intégrales connues

$$(3) \qquad u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\alpha^2} f\left(x - \frac{t^2}{4\alpha^2}\right) d\alpha, \qquad u = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2} f(x + 2\alpha\sqrt{t})\, d\alpha,$$

des deux équations

$$(4) \qquad \frac{d^2 u}{dt^2} = \frac{du}{dx}, \qquad \frac{du}{dt} = \frac{d^2 u}{dx^2},$$

qui sont vraisemblablement les plus simples offrant les particularités considérées ici. Prenons-y, par exemple, $f(x)$ nul pour x positif, égal à 1 pour x négatif et très rapidement décroissant de 1 à zéro pour x voisin de zéro. Ces deux formules (3) deviendront, dès que t et x seront positifs,

$$(5) \qquad u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{t}{2\sqrt{x}}} e^{-\alpha^2}\, d\alpha, \qquad u = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{-\frac{x}{2\sqrt{t}}} e^{-\alpha^2}\, d\alpha = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{t}}}^{\infty} e^{-\alpha^2}\, d\alpha.$$

» Dès que t excède zéro, u ne s'annule que pour x infini, même dans le cas de la première formule, où le mouvement de la tête de l'onde, *s'il avait pu être continu*, se serait réduit à zéro. On y a sensiblement, tant que t est très petit,

$$e^{-\alpha^2} = 1 \qquad \text{ou} \qquad u = \frac{t}{\sqrt{\pi x}}. \text{ »}$$

PHYSIQUE. — *Sur le rayonnement du polonium et du radium.* Note de M. HENRI BECQUEREL.

« Dans une Note récente (1) j'ai décrit une expérience permettant de mettre hors de doute et de mesurer la très faible déviabilité observée par M. Rutherford pour une partie du rayonnement du radium. Cette partie, que l'auteur appelle les rayons α, avait été considérée jusque-là comme non déviable parce que l'on n'avait pas expérimenté avec un champ magnétique assez intense. Elle est déviée en sens contraire du faisceau cathodique et paraît identique aux *Kanalstrahlen* de Goldstein.

» Dans la même Note j'indiquais que les rayons du polonium dont l'absorption est tout à fait analogue à celle des rayons α du radium, paraissaient jouir du même caractère de déviabilité. J'ai pu, depuis, obtenir des épreuves assez nettes pour établir l'identité des deux rayonnements.

» L'expérience a été faite avec quelques grains de polonium métallique, mis obligeamment à ma disposition par M. et Mme Curie; ce produit, préparé depuis longtemps, est affaibli et ne donne plus que des impressions photographiques rélativement faibles. Pour obtenir des épreuves mesurables, il a fallu prolonger considérablement le temps de pose dans le champ magnétique, ce qui a conduit à réduire le courant de l'électro-aimant pour éviter un échauffement trop grand. Les premières épreuves avaient été obtenues dans un champ trop faible. Avec des précautions convenables, j'ai pu, avec un courant de 5 ampères, prolonger la pose efficace jusqu'à une durée de 20 heures réparties en quatre périodes pendant 4 jours consécutifs. Dans les intervalles on couvrait la matière active, de façon à arrêter le rayonnement; on interrompait le courant et l'électro-aimant se refroidissait jusqu'au lendemain.

» Je rappelle la disposition de l'expérience. La matière active était rassemblée dans une rainure pratiquée dans un petit bloc de plomb; au-dessus, à $0^{cm},88$ de distance, était disposée une fente très fine, parallèle à la rainure, et le tout était placé horizontalement dans un champ magnétique, parallèlement au champ. Sur la fente venait s'appuyer obliquement une petite plaque photographique inclinée d'environ 70° sur le plan horizontal, et son arête normale à la fente. La plaque photographique

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 199, 26 janvier 1903.

coupe ainsi le faisceau dévié, qui donne une trace théoriquement elliptique et en fait sensiblement rectiligne. En renversant le sens du courant au milieu du temps de pose on obtient deux traces divergentes très fines, dont l'écartement à une hauteur déterminée au-dessus de la fente permet de calculer le rayon de la trajectoire circulaire des radiations qui ont atteint cette région.

» Immédiatement après avoir obtenu l'une des épreuves avec le polonium, on a fait une nouvelle épreuve avec le même dispositif, dans des conditions identiques, en substituant au polonium un sel de radium recouvert d'une très mince feuille d'aluminium battu. La pose est alors beaucoup plus courte : on obtient de très bonnes épreuves en posant 40 à 50 minutes pour chaque sens de l'aimantation.

» Les deux épreuves, l'une faible pour le polonium, l'autre intense avec le radium, paraissent superposables. Les lignes divergentes très fines se prêtent à des mesures micrométriques, dont je publierai prochainement le détail. Les déviations du rayonnement du polonium et des rayons α du radium paraissent identiques dans les conditions de l'expérience. Les très petites différences observées peuvent être attribuées à des erreurs de pointé provoquées par des inégalités correspondant à une répartition irrégulière de la matière active dans la cuve linéaire qui la contient. Ces différences peuvent atteindre quelques centièmes de la déviation, et dans les régions où les pointés ont été les meilleurs, les valeurs numériques des deux déviations ont été les mêmes.

» D'autres épreuves ont montré que le sens de la déviation était, comme pour les rayons α du radium, inverse du sens de la déviation des rayons cathodiques.

» Une estimation approchée du champ magnétique a donné, pour les expériences comparatives faites entre le polonium et le radium, une intensité d'environ 17000 à 18000 unités C.G.S.

» Avec le radium, pour lequel la pose est plus courte, on a pu faire d'autres épreuves en augmentant le courant jusqu'à 8 ampères, courant qui avec les bobines supplémentaires de l'électro-aimant Weiss détermine un champ supérieur à 20000 unités C.G.S.

» Un résultat fondamental que j'ai signalé dans ma dernière Note et qui se trouve confirmé par les expériences présentes, est que les traces des faisceaux déviés se présentent sous la forme de lignes très fines ne montrant pas de dispersion, même dans les champs magnétiques très intenses dont il vient d'être question. Le rayonnement du polonium et les rayons α du

radium se comportent comme constituant un faisceau d'une déviabilité unique, ou, tout au moins, comme ne présentant pas une dispersion de l'ordre de grandeur de la déviation, analogue à la dispersion qu'on observe avec les rayons cathodiques.

» En résumé les rayons du polonium paraissent identiques aux rayons α du radium, et l'on peut classer ainsi qu'il suit les diverses espèces de rayonnements émis par les corps actifs.

» Dans les conditions des expériences précédentes :

» 1° L'uranium n'émet avec une intensité appréciable que des radiations chargées d'électricité négative et très pénétrantes;

» 2° Le polonium n'émet que des rayons chargés d'électricité positive et très absorbables;

» 3° Le thorium et le radium émettent les deux espèces de radiations.

» Le radium émet en outre des rayons très pénétrants, non déviables, observés par M. Villard et qu'une longue pose seule peut faire apparaître sur les plaques photographiques. Leur faible action photographique peut être la cause pour laquelle on ne les a pas reconnus dans le rayonnement d'autres corps moins actifs que le radium.

» On ignore la nature de ces rayons, qui offrent divers caractères communs avec les rayons X. Leur trace apparaît avec une grande netteté dans les épreuves faites par la méthode que j'ai indiquée autrefois [1]; je montre aujourd'hui une épreuve dans laquelle on voit que ces rayons traversent sans déviation un prisme de quartz de 60°.

» La même méthode a permis de faire quelques observations intéressantes sur le mode propagation de la partie très déviable (cathodique) du rayonnement du radium au travers des corps transparents.

» J'ai déjà montré autrefois que les effets de pénétration produits par les rayons inégalement déviables étaient très différents. J'ai observé, en particulier, que des rayons très peu déviables traversent sans altération, sous différentes incidences, des lames d'aluminium de $0^{mm},1$ d'épaisseur; d'autres rayons, un peu plus déviables, traversent encore les mêmes lames, mais provoquent à leur sortie des rayons secondaires; pour d'autres, plus déviables encore, le faisceau secondaire auquel ils donnent naissance se substitue au faisceau incident, et enfin, les rayons les plus déviables sont arrêtés par une très petite épaisseur de matière, et, à leur rencontre avec celle-ci, ils provoquent sur la face d'incidence des rayons secondaires intenses.

---

(1) *Comptes rendus*, t. CXXXII, 3 juin 1901, p. 1286.

» Les nouvelles épreuves que je présente aujourd'hui permettent de suivre les trajectoires de rayons inégalement déviables au travers de lames de paraffine ayant diverses épaisseurs, depuis 2^{mm} jusqu'à 8^{mm}. Les trajectoires se continuent dans la paraffine sans modification dans leur courbure, mais s'y enfoncent à des profondeurs inégales, d'autant moindres que les rayons sont plus déviables. Dans les conditions des expériences présentes, les rayons les moins déviables pénètrent jusqu'à 2^{mm} environ. Si l'épaisseur est moindre ils traversent la lame; si l'épaisseur est légèrement supérieure le faisceau secondaire qu'ils provoquent se propage au dehors, ou est arrêté par la substance elle-même à l'intérieur de laquelle il se diffuse. Les rayons les plus déviables pénètrent d'autant moins profondément qu'ils sont plus déviés; ils paraissent s'arrêter brusquement à une certaine profondeur où un maximum d'impression révèle l'existence d'un phénomène secondaire, mais ces rayons secondaires sont absorbés sur place et ne se propagent pas au delà comme ceux qui sont provoqués par les rayons moins déviables. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur de nouvelles synthèses effectuées au moyen des molécules renfermant le groupe méthylène associé à un ou deux radicaux négatifs. Action de l'épichlorhydrine sur les éthers acétonedicarboniques sodés.* (II.) Note de MM. **A. Haller** et **F. March.**

« Dans une première Communication (¹), l'un de nous a montré que le produit de l'action de l'épichlorhydrine sur l'éther benzoylacétique sodé était principalement constitué par une lactone cétonique de la formule

$$\begin{array}{l} C^6H^5.CO.CH - CO \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad CHOH \quad | \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad O \\ CH^2Cl - CH \diagup \end{array}$$

» MM. W. Traube et Erich Lehmann (²) ont montré à la même époque que l'épichlorhydrine formait avec l'éther acétylacétique sodé un composé du même genre auquel ils ont assigné une formule analogue.

» Les éthers acétonedicarboniques renfermant deux méthylènes compris entre des radicaux négatifs, il nous a paru intéressant d'effectuer une condensation entre ces éthers et l'épichlorhydrine.

(¹) *Bull. Soc. chim.*, 3ᵉ série, t. XXI, p. 564; *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 1459.
(²) *Berichte der deut. chem. Gesell.*, t. XXXII, p. 720; t. XXXIV, p. 1971.

» L'opération a été conduite de la façon suivante :

» On a dissous 11g,5 de sodium dans 100g environ d'alcool absolu, et à cette solution on a ajouté 101g d'acétonedicarbonate d'éthyle. Après refroidissement on a mélangé le dérivé sodé ainsi obtenu avec 46g d'épichlorhydrine et le tout a été chauffé pendant 5 heures dans un appareil à reflux.

» Après une série d'essais, en vue d'isoler les produits de la réaction, nous nous sommes arrêtés au traitement suivant : Le liquide alcoolique est additionné d'une solution d'acétate de cuivre en ayant soin de n'introduire ce sel que par petites fractions. Dans ces conditions on obtient un précipité cristallin d'un vert d'abord foncé, puis beaucoup plus clair. C'est un mélange du sel de cuivre de l'éther acétonedicarbonique fondant à 142°-143°, et du sel de cuivre du produit cherché. On peut les séparer en épuisant ce mélange par l'alcool bouillant. Le premier de ces sels est très soluble, tandis que le second est à peu près insoluble et reste sous la forme d'une poudre d'un vert clair qui, après plusieurs traitements à l'alcool bouillant, fond à 224°-225°.

» Ce sel de cuivre est insoluble dans l'eau, le chloroforme, l'éther, et très peu soluble dans l'alcool concentré et bouillant. L'acide acétique cristallisable le dissout en le décomposant partiellement et en fournissant de l'acétate de cuivre. Sa composition répond à la formule $[C^{10}H^{12}O^5Cl]^2Cu$, ce qui en fait le sel d'un éther composé cétolactonique formé en vertu de la réaction suivante :

$$CO^2C^2H^5CH^2-CO.CHNaCO^2C^2H^5+\underbrace{CH^2-CH}_{O}-CH^2Cl$$

$$=CO^2C^2H^5-CH^2-CO.\underset{\displaystyle CH^2-CH-CH^2-Cl.}{\underset{|}{CH}}\!-\!\overset{}{CO}\rangle O \qquad +C^2H^5ONa$$

» Pour isoler cette cétolactone de son sel de cuivre, on traite ce dernier par de l'acide sulfurique étendu de deux fois son poids d'eau et l'on épuise à l'éther. La solution séchée sur du sulfate de soude anhydre est ensuite évaporée et le résidu est abandonné sous une cloche à dessiccation. On obtient ainsi une huile légèrement jaunâtre, assez épaisse, qui se décompose à la distillation et dont la composition peut être traduite par la formule adoptée plus haut.

» *Semicarbazone :* $CO^2C^2H^5.CH^2.\overset{\displaystyle Az-AzH.CO-AzH^2}{C}-CH-CO$ (cycle : C—$CH^2-CH-CH^2Cl$, CH—O—CO). — 4g de cette huile ont été traités par 2g de chlorhydrate de semicarbazide et 4g d'acétate de soude en solution aqueuse concentrée. On ajoute suffisamment d'alcool pour dissoudre le tout. Au bout de quelques heures, on obtient un précipité abondant, cristallin, qu'on essore à la trompe et qu'on purifie par dissolution et cristallisation dans l'alcool bouillant.

» Cette semicarbazone se présente sous la forme de cristaux blancs, fondant

à 118°-119°. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool bouillant, assez soluble dans l'éther.

» Quand on n'opère pas nettement la séparation de l'éther acétonedicarbonique du produit de condensation avec l'épichlorhydrine, on obtient un mélange des deux semicarbazones fondant à une température située entre 118°-119° et 94°, cette dernière température de fusion étant celle de la semicarbazone de l'éther acétonedicarbonique.

» La même série de réactions a été reproduite avec de l'acétonedicarbonate de méthyle, et l'on a obtenu un dérivé cuprique répondant à la formule $[C^9H^{10}O^5Cl]^2Cu$, dérivé qui, soumis au même traitement que son homologue inférieur, a donné naissance à une cétolactone chlorée huileuse

$$\begin{array}{l} CH^3.CO^2.CH^2.CO - CH - CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad \searrow O \\ \qquad\qquad\qquad\qquad CH^2 - CH.CH^2Cl \end{array}$$

dont la semicarbazone est cristallisée et fond à 132°-133°.

» Nous continuons l'étude de cette série de composés. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Expressions algébriques approximatives des transcendantes logarithmiques et exponentielles.* Note de M. **J.-A. Normand.**

« *Exponentielles.* — Par définition, on a

$$e^x = e^{\log y} = y.$$

» Il suffit donc d'égaler x à l'une des expressions déjà trouvées de $\log y$. En l'égalant à (2), il vient

$$x = 2n\left[\frac{y^{\frac{1}{n}}-1}{y^{\frac{1}{n}}+1} + \frac{1}{3}\left(\frac{y^{\frac{1}{n}}-1}{y^{\frac{1}{n}}+1}\right)^3 + \frac{1}{5}\left(\frac{y^{\frac{1}{n}}-1}{y^{\frac{1}{n}}+1}\right)^5 + \dots\right].$$

» La série étant réduite à son premier terme, on a

(14) $$y = e^x = \left(\frac{2n+x}{2n-x}\right)^n,$$

expression rigoureusement exacte pour n infiniment grand, de même que l'expression

$$e^x = \lim\left(1+\frac{x}{n}\right)^n,$$

mais beaucoup moins exacte que cette dernière pour des valeurs peu élevées de n.

» Si l'on adopte (5) comme expression de $\log y$, n étant assez grand pour que la série puisse être réduite à son premier terme, il vient

$$(15) \qquad e^x = \alpha \left(\frac{k - \log\alpha + x}{k + \log\alpha - x} \right)^n.$$

» k est le coefficient très voisin de $2n$ du terme unique $\frac{\left(\frac{y}{\alpha}\right)^{\frac{1}{n}} - 1}{\left(\frac{y}{\alpha}\right)^{\frac{1}{n}} + 1}$, ce qui pour les valeurs $\alpha = 10$ et 100, $n = 8$, $k = 16,10$ des formules (12) et (13) donne

$$(16) \qquad e^x = 10 \left(\frac{13,797\,415 + x}{18,402\,585 - x} \right)^8,$$

$$(17) \qquad e^x = 100 \left(\frac{11,494\,830 + x}{20,705\,170 - x} \right)^8.$$

» Les valeurs de e^{-x}, d'un usage fréquent, sont évidemment les inverses des précédentes.

» La formule (16), rigoureusement exacte pour $e^x = 10$, donne de bonnes valeurs depuis $e^x = 1$ jusqu'à $e^x = 200$. La formule (17), rigoureusement exacte pour $e^x = 100$, donne de bonnes valeurs depuis $e^x = 4$ jusqu'à $e^x = 2000$.

» On obtient une autre expression de e^x en renversant la série (5) de manière à développer $\frac{\left(\frac{y}{\alpha}\right)^{\frac{1}{n}} - 1}{\left(\frac{y}{\alpha}\right)^{\frac{1}{n}} + 1}$ suivant les puissances impaires de $(x - \log\alpha)$. Si l'on ne conserve que deux termes de la nouvelle série, en réduisant à la valeur approximative $\frac{0,08}{n^2}$ le coefficient négatif du second, pour compenser les termes négligés, on obtient

$$(18) \qquad e^x = \alpha \left[\frac{2n + x - \log\alpha - \frac{0,08}{n^2}(x - \log\alpha)^3}{2n - x + \log\alpha + \frac{0,08}{n^2}(x - \log\alpha)^3} \right]^n.$$

» Avec $n = 8$ et $\alpha = 100$, on a

$$(19)\qquad e^x = 100\left[\frac{11,394830 + x - 0,00126(x - 4,605170)^3}{20,605170 - x + 0,00126(x - 4,605170)^3}\right]^8.$$

» Cette formule est moins simple que les précédentes; mais elle fournit des chiffres d'une exactitude remarquable dans des limites très étendues : les unes et les autres offrent l'avantage d'être rationnelles.

» Le Tableau suivant donne les résultats comparés des formules (16), (17) et (19) :

Valeurs de x.	Valeurs de e^x exactes.	par les formules (16).	(17).	(19).
0	1,000	1,001	0,900	1,000
1	2,718	2,725	2,613	2,716
2,302585	10,000	10,000	9,985	9,996
4,605170	100,000	100,15	100,000	100,000
6,214608	500,000	528,3	495,1	500,1
6,907755	1000,000	1108,2	1001,5	1000,4
9,210340	10000,000	»	11082	10000,4

» La série exponentielle classique n'est utilisable que pour des valeurs très peu élevées de x. Ainsi, pour $e^{2,302585} = 10$, la somme des onze premiers termes, pénibles à calculer, laisse encore une erreur de $-\frac{1}{152}$.

» Mais la convergence de la série peut être augmentée par le double procédé déjà utilisé pour accroître celle de la série de $\log y$ et cela au point de rendre le calcul, sans tables de logarithmes, de $e^x = 10000$, par la série modifiée, plus facile que celui de $e^x = 10$ par l'ancienne.

» On a, en effet, identiquement

$$e^x = e^\alpha\left(e^{\frac{x-\alpha}{n}}\right)^n$$

d'où

$$(20)\qquad e^x = e^\alpha\left[1 + \frac{1}{n}(x-\alpha) + \frac{1}{2n^2}(x-\alpha)^2 + \frac{1}{2.3n^3}(x-\alpha)^3 + \ldots\right]^n.$$

» Si l'on adopte, par exemple, $e^\alpha = e^{4,605170} = 100$ et $n = 16$, on obtient la série très convergente

$$(21)\qquad \begin{cases} e^x = 100\Big[1 + \dfrac{x - 4,605170}{16} + \dfrac{(x-4,605170)^2}{512} \\ \qquad + \dfrac{(x-4,605170)^3}{24576} + \dfrac{(x-4,605170)^4}{1572864} + \ldots\Big]^{16}. \end{cases}$$

» Cette formule, appliquée au calcul de $e^{9,210340} = 10\,000$ en limitant à 6 le nombre des termes et celui des décimales de chaque terme, donne

$$e^x = 100 \times \overline{1,333529}^{16} = 10\,000,9, \qquad \text{erreur } + \tfrac{1}{11000}.$$

» Appliquée au calcul de $e^0 = 1$ pour lequel la série ordinaire est beaucoup plus avantageuse, on obtient

$$e^0 = 100 \times \overline{0,749885}^{16} = 0,9998, \qquad \text{erreur } - \tfrac{1}{5000}.$$

» Il serait certainement facile d'obtenir une bonne expression approximative de e^x en limitant le nombre des termes de (21) à 3 ou 4, et en modifiant les coefficients ainsi que nous l'avons fait pour $\log y$.

» Bien que l'élévation à la 16e puissance entraîne quatre multiplications supplémentaires, et bien qu'elle exige que les termes soient calculés avec une ou deux décimales de plus, l'avantage qui résulte de la transformation de la série connue est considérable. Cette transformation peut être appliquée à la série ordinaire de a^x, ainsi qu'à beaucoup d'autres, d'un emploi trop limité sous leur forme actuelle.

» Les transcendantes de la forme a^x équivalent à $e^{x \log a}$. Les expressions déjà trouvées de e^x sont donc applicables, à condition d'y remplacer x par $x \log a$.

» Comme exemple, on peut citer la formule de la radiation de la chaleur

$$(22) \qquad R = 37,5 \,.\, 1,0077^t = 37,5 e^{0,00767 t},$$

t exprimant la température centigrade au-dessus de zéro.

» Aux très hautes températures, l'exposant de e est très élevé; la valeur de $\alpha = 100$ dans (17) est insuffisante. Avec $\alpha = 1000$, on a

$$(23) \qquad R = 37\,500 \left(\frac{9,1922 + 0,00767 t}{23,0077 - 0,00767 t} \right)^8.$$

» Cette formule comparée avec (22) donne : à 500°, 1700^{cal} au lieu de 1730^{cal}; à 1000°, $80\,400^{\text{cal}}$ au lieu de $80\,000^{\text{cal}}$; à 1200°, $373\,300^{\text{cal}}$ au lieu de $372\,900^{\text{cal}}$.

» Le sujet est loin d'être épuisé : il serait facile de donner, par exemple, des expressions approximatives de y^a, a étant voisin de l'unité, d'un usage continuel en Thermodynamique et calculable uniquement, aujourd'hui, par les Tables. »

M. **Considère**, en présentant à l'Académie un Mémoire qu'il vient de publier sur « La résistance à la compression du béton armé et du béton fretté », s'exprime comme il suit :

« Depuis les Communications que j'ai faites à l'Académie, le 25 août et le 8 septembre 1902, au sujet des propriétés du béton fretté par des fils ou barres de métal enroulées en hélice et placées à faible profondeur, j'ai fait de nouvelles expériences sur des prismes de grandes dimensions, qui ont supporté des pressions atteignant 373000^{kg}. Tous les résultats obtenus sur des pièces de plus petites dimensions ont été confirmés et l'on peut les considérer comme définitivement acquis.

» Il est inutile de parler de nouveau de la grande résistance à l'écrasement du béton fretté qui, à poids égal de matière, peut facilement atteindre et même dépasser celle du fer et de l'acier de construction.

» La propriété du béton fretté, que les nouvelles expériences ont mise plus complètement en lumière, est sa surprenante ductilité. On donne comme exemple le cas d'un prisme de 15^{cm} de diamètre, qui, sous une pression moyenne de 557^{kg} par centimètre carré, a pris la forme d'un S dont certaines parties présentaient un rayon de courbure de 60^{cm} seulement.

» Ce fait et d'autres analogues prouvent que le béton maintenu latéralement peut supporter, sans s'écraser ni se fissurer, des déformations énormes et comparables à celles des métaux. Il est vraisemblable que cette propriété n'est pas spéciale au béton; peut-être contribuera-t-elle à expliquer les plissements que l'on observe dans les couches de terrains stratifiées.

» Une observation faite par M. Alfred Picard, à la dernière séance de l'Académie, motive la remarque suivante. Il a exprimé l'avis parfaitement justifié que, pour obtenir du béton armé donnant toutes les garanties désirables, il faut employer des matériaux d'une qualité irréprochable et apporter des soins minutieux dans la confection. Ces précautions, toujours désirables assurément, sont bien moins nécessaires pour le béton fretté, attendu que la fraction la plus grande, de beaucoup, de sa résistance à l'écrasement est produite par le frottement intermoléculaire qui est aussi grand dans le sable et dans le plus mauvais béton que dans le meilleur qu'on puisse faire.

» D'autre part, l'adhérence du béton au métal, dont la destruction serait une cause de ruine dans le béton armé, n'est nullement mise en jeu dans

les sections courantes des pièces frettées où le métal agit normalement à sa surface de contact avec le béton.

» Sans doute, il faut que les extrémités des fils ou barres ne glissent pas dans le béton, mais elles sont repliées dans le centre des pièces où le frottement considérable produit par la pression suffirait à les fixer quand même l'adhérence serait détruite.

» Il importe d'ajouter que les nouvelles expériences, faites sur des prismes formés de bétons quelconques, ont confirmé les règles précédemment indiquées pour le calcul de la résistance des pièces frettées. »

M. **Lannelongue**, en présentant à l'Académie un Volume intitulé : « Histoire de la Maison d'Estouteville, en Normandie », par M. *Gabriel de la Morandière*, précédé d'une description géographique du pays de Caux, dont il est lui-même l'auteur, ajoute :

« J'ai appelé l'attention sur une coutume spéciale à cette région, qui consiste à faire vivre sur le sol, les deux tiers de l'année, les animaux attachés à un piquet nommé *tiers*. Il y a là une expérience biologique digne d'être connue. J'ai fait aussi une description du bord de l'eau, que je crois avoir compris et défini d'une façon nouvelle.

» Le corps du Livre est l'histoire d'une puissante famille qui jadis a rendu d'éminents services à la France et, par le cardinal d'Estouteville, à l'Université. »

NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Correspondant pour la Section de Physique, en remplacement de feu M. *Rowland*.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 43,

M. René Benoît	obtient.	38	suffrages
M. Mathias	»	3	»
M. Macé de Lépinay	»	1	»

Il y a un bulletin blanc.

M. **René Benoit**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

CORRESPONDANCE.

GÉOLOGIE. — *L'éruption de la montagne Pelée en janvier* 1903. Note de M. A. Lacroix, présentée par M. Fouqué.

« Les premiers jours de janvier n'ont pas permis de faire d'observations importantes; les éboulements du cône se sont poursuivis comme auparavant et ont déterminé la production de deux dents aiguës à la place du sommet unique qui, jusqu'alors, constituait l'aiguille terminale.

» Nous avons assisté à de très forts éboulements qui se sont produits indépendamment de toute nuée ardente, ce qui prouve bien que, dans la formation de celles-ci, les éboulements du cône, constatés après chaque éruption, sont un phénomène concomittant, mais non déterminant.

» Ce calme relatif n'a duré qu'une quinzaine de jours.

» L'éruption assez importante du 25 janvier a été précédée, le 21 et le 22, d'éruptions de nuées ardentes identiques, mais moins considérables. La nuée ardente du 25 a suivi le même trajet que les précédentes, mais par suite du remblaiement des hauts ravins de la vallée de la rivière Blanche qui devient tous les jours de plus en plus complet, elle s'est divisée, au tiers environ de sa route, pour donner une branche accessoire qui, par un petit col, s'est écoulée vers la rivière Sèche. Il est vraisemblable que cette particularité ira en s'accentuant dans l'avenir. Nous avons vu nettement la nuée ardente sortir de l'aiguille du cône, qui a perdu une trentaine de mètres de hauteur pendant cette éruption.

» La nuée dense, arrivée sur la mer, a roulé à sa surface, développant encore ses volutes sur une longueur de plus d'un mille. Nous avons pu constater directement la grande quantité de cendre qui s'est alors précipitée dans la mer; le nuage une fois dissipé a, en effet, laissé sur celle-ci une traînée boueuse dont l'opacité allait en diminuant à mesure qu'on l'observait à un point plus éloigné du rivage.

» L'épaisseur de cendres laissée sur le bord de la mer par cette éruption à l'ancienne embouchure de la rivière Blanche atteint par places $0^{m},50$. Sa température, 48 heures après l'éruption, était encore de 95° C. au voisinage de la mer.

» L'appareil indicateur de température que j'avais placé à quelque distance de la côte a été emporté par ces dernières éruptions et je n'ai pu en

retrouver aucune trace, pas plus que de l'énorme quartier de rocher sur lequel je l'avais installé.

» Ces éruptions sont toujours étroitement limitées. La vitesse de propagation des nuées ardentes est assez grande pour que le vent dominant n'ait d'action sur elles que lorsqu'elles sont au bout de leur course. La grande masse de cendres reste, par suite, limitée à la vallée de la rivière Blanche et à son prolongement sur la mer. La quantité de cendres fines entraînée jusqu'au village du Prêcheur est toujours relativement faible.

» En dehors de cette étroite région, les éruptions qui se succèdent depuis 3 mois n'ont aucun retentissement dans le reste de l'île. »

ASTRONOMIE. — *Perturbations indépendantes de l'excentricité.* Note de M. **Jean Mascart**, présentée par M. Lœwy.

« Soient r et a le rayon vecteur et la distance moyenne au Soleil, ou demi-grand-axe, d'une petite planète de moyen mouvement n; n' le moyen mouvement de Jupiter, planète perturbatrice; K un nombre commensurable tel que l'on ait

$$\frac{n}{n-n'} = \mathrm{K} + \varepsilon.$$

» Dans le problème restreint, ou problème plan, qui nous occupe, les équations différentielles du mouvement se réduisent à *deux*, et l'on peut ramener la question à intégrer, par approximations successives, une équation du second ordre en ρ, quantité définie par

$$r = \frac{a}{1+\rho},$$

et qui sera une fonction de l'élongation θ de la petite planète par rapport à Jupiter.

» Le calcul de la quantité $\mathrm{R} = \rho - \rho^2 + \rho^3 \ldots$, en se bornant au troisième ordre par rapport à l'excentricité, permet d'obtenir en coordonnées polaires la courbe décrite par la planète dans un système d'axes mobiles (OX étant parallèle au vecteur de Jupiter au Soleil), dont l'origine décrit un cercle de rayon a. Nous avons indiqué sous quelle forme se présente la quantité R[1] et, en négligeant l'excentricité de la petite planète, on a

$$\mathrm{R} = \mathrm{M}_0 + \mathrm{M}_1 \cos\theta + \mathrm{M}_2 \cos 2\theta + \ldots + \mathrm{M}_{21} \cos 21\theta,$$

---

(1) *Comptes rendus*, 17 février 1902.

K.	a.	M_9.	M_{10}.	M_{11}.	M_{12}.	M_{13}.	M_{14}.	M_{15}.
11: 3 = 3,667..	4,206	— 2486.10^{-7}	—57766.10^{-8}	—67725.10^{-8}	—18306.10^{-8}	—11820.10^{-8}	— 3122.10^{-8}	+11974.10^{-9}
7: 2 = 3,500..	4,156	+ 349	—20629	—36506	—10783	— 6998	— 2340	3076
10: 3 = 3,333..	4,100	2267	— 5406	—14851	— 5860	— 3801	— 1577	— 1122
13: 4 = 3,250..	4,070	2653	12143	—10013	— 4325	— 2601	— 1226	— 1344
3 = 3,000..	3,969	Discontinuité.						
11: 4 = 2,750..	3,845	—64160.10^{-9}	—52079.10^{-9}	—12433.10^{-9}	—53313.10^{-10}	—23423.10^{-10}	— 7013.10^{-10}	+13565.10^{-11}
8: 3 = 2,667..	3,802	—33990	—33859	— 8790	—39760	—18586	— 5454	5738
13: 5 = 2,600..	2,763	—20150	—22726	— 6455	—29782	—14162	— 4066	2848
5: 2 = 2,500..	3,700	— 7493	—12447	— 3855	—17790	— 8405	— 2565	87140.10^{-13}
12: 5 = 2,400..	3,631	— 2206	— 6964	— 2312	—10894	— 5143	— 1500	18304
7: 3 = 2,383..	3,582	+ 44	— 4639	— 1585	— 7506	— 3419	— 1018	— 118
9: 4 = 2,250..	3,515	1290	— 2752	— 9663.10^{-10}	— 4625	— 1999	— 602	— 6079
11: 5 = 2,200..	3,472	2753	— 1966	— 6961	— 3390	— 1421	— 440	—11109
13: 6 = 2,167..	3,442	3324	— 1543	— 5604	— 2760	— 1124	— 354	—12263
15: 7 = 2,143..	3,421	3830	— 1277	— 4766	— 2379	— 944	— 300	—12964
2 = 2,000..	3,277	Discontinuité.						
17: 9 = 1,889..	3,147	—20742.10^{-10}	—14997.10^{-11}	—40167.10^{-12}	—23762.10^{-12}	—10115.10^{-12}	—24325.10^{-13}	+25558.10^{-14}
15: 8 = 1,875..	3,129	—14464	—15489	—47625	—22065	— 9219	—22808	16417
13: 7 = 1,857..	3,106	—11179	—13848	—44464	—19095	— 7864	—19289	11576
11: 6 = 1,833..	3,075	— 8234	—11488	—37013	—15517	— 6285	—15418	7531
9: 5 = 1,800..	3,029	— 5486	— 8679	—28573	—11363	— 4496	—10966	4221
16: 9 = 1,778..	2,997	— 4212	— 7150	—23455	— 9130	— 3558	— 8626	2852
7: 4 = 1,750..	2,956	— 3027	— 5486	—17949	— 6809	— 2599	— 6300	1772
19:11 = 1,727..	2,922	— 2322	— 4393	—14344	— 5358	— 2014	— 4818	1186
12: 7 = 1,714..	2,901	— 2031	— 3932	—12862	— 4731	— 1782	— 4351	9342.10^{-15}
17:10 = 1,700..	2,879	— 1684	— 3327	—10802	— 3961	— 1457	— 3440	7342
5: 3 = 1,667..	2,824	— 1129	— 2323	— 7470	— 2676	— 9607.10^{-13}	— 2229	4002
18:11 = 1,636..	2,771	— 7777.10^{-11}	— 1647	— 5225	— 1831	— 6429	— 1467	2273
13: 8 = 1,625..	2,751	— 6815	— 1440	— 4553	— 1582	— 5500	— 1249	1824
21:13 = 1,615..	2,733	— 6019	— 1291	— 4069	— 1405	— 4874	— 1116	1548
8: 5 = 1,600..	2,705	— 4904	— 1063	— 3323	— 1135	— 3857	— 8627.10^{-14}	1109
19:12 = 1,583..	2,673	— 3945	— 8632.10^{-12}	— 2672	— 8993.10^{-13}	— 3016	— 6677	7921.10^{-16}
11: 7 = 1,571..	2,650	— 3366	— 7391	— 2276	— 7584	— 2520	— 5533	6193
14: 9 = 1,556..	2,618	— 2717	— 6001	— 1833	— 6017	— 1967	— 4274	4432
17:11 = 1,545..	2,598	— 2325	— 5144	— 1551	— 5041	— 1612	— 3479	3456
20:13 = 1,538..	2,583	— 2144	— 4776	— 1443	— 4687	— 1514	— 3297	3103
23:15 = 1,533..	2,572	— 1991	— 4407	— 1329	— 4290	— 1372	— 2934	2725
3: 2 = 1,500..	2,500	— 1223	— 2714	— 7966.10^{-13}	— 2486	— 7648.10^{-14}	— 1616	1429
25:17 = 1,471..	2,433	— 7801.10^{-12}	— 1729	— 4972	— 1512	— 4513	— 9182.10^{-15}	6287.10^{-17}
22:15 = 1,467..	2,424	— 7351	— 1631	— 4684	— 1422	— 4197	— 8494	5889
19:13 = 1,462..	2,412	— 6756	— 1499	— 4264	— 1285	— 3802	— 7660	4903
16:11 = 1,455..	2,395	— 6031	— 1334	— 3780	— 1132	— 3317	— 6639	4174
13: 9 = 1,444..	2,371	— 5093	— 1123	— 3154	— 932	— 2692	— 5304	3191
23:16 = 1,438..	2,353	— 4548	— 1000	— 2792	— 820	— 2354	— 4634	2662
10: 7 = 1,429..	2,331	— 3906	— 855	— 2370	— 689	— 1956	— 3816	2092
17:12 = 1,417..	2,300	— 3174	— 692	— 1894	— 543	— 1518	— 2924	1506
7: 5 = 1,400..	2,256	— 2353	— 509	— 1363	— 382	— 1050	— 1985	921
18:13 = 1,385..	2,214	— 1764	— 378	— 999	— 275	— 736	— 1367	592
11: 8 = 1,375..	2,187	— 1467	— 312	— 817	— 220	— 586	— 1078	441
15:11 = 1,364..	2,155	— 1167	— 246	— 633	— 169	— 442	— 800	293
19:14 = 1,357..	2,136	— 1023	— 215	— 548	— 145	— 370	— 673	245
23:17 = 1,353..	2,123	— 941	— 197	— 501	— 132	— 337	— 601	216
31:23 = 1,348..	2,108	— 839	— 175	— 440	— 115	— 292	— 514	183

les coefficients $M_0, \ldots, M_8$ étant calculés numériquement [1] pour 53 valeurs de K (ou de a), d'un bord à l'autre de l'anneau.

» Nous donnons ici les coefficients jusqu'à M_{15} et nous avons construit les courbes correspondantes pour R. Leurs formes sont très variées; elles seront discutées ailleurs et leurs déformations successives permettent de suivre la valeur d'une perturbation de nature bien définie, d'un bord à l'autre de l'anneau. »

ÉLECTRICITÉ. — *Recherches sur les clapets électrolytiques.* Note de M. Albert Nodon, présentée par M. Mascart.

« Les clapets ou soupapes électrolytiques sont des appareils qui ont pour but d'arrêter le courant dans une direction déterminée et de le laisser circuler librement dans une direction contraire.

» On peut réaliser des clapets électrolytiques à l'aide d'un grand nombre de métaux. Ce sont les métaux à faibles poids atomiques, tels que l'aluminium et le magnésium, qui donnent les meilleurs clapets.

» L'électrolyte du clapet doit être constitué, de préférence, par une solution concentrée d'un sel ammoniacal, et en particulier par du phosphate neutre d'ammonium. Ce sel ne provoque pas d'altération sensible des électrodes.

» Les présentes recherches ont porté principalement sur les phénomènes de condensation électrostatique et de résistance intérieure, ainsi que sur les effets de redressement des courants téléphoniques et des décharges oscillantes.

» 1° La capacité électrostatique des clapets est considérable, elle atteint la valeur de 1 farad par centimètre carré de surface d'aluminium.

» 2° L'épaisseur du diélectrique qui constitue le condensateur est de l'ordre de 10^{-8}, c'est-à-dire de l'ordre moléculaire, si toutefois l'on admet que le pouvoir inducteur spécifique du diélectrique est égal à l'unité.

» 3° Les effets de capacité jouent un rôle prépondérant dans le fonctionnement des clapets et soupapes électriques.

» Ils ont, en particulier, pour effet d'abaisser très sensiblement la valeur de la force électromotrice des courants redressés.

» 4° La résistance électrique présentée par les clapets, pendant leur période d'ouverture ou de destruction du diélectrique, est de l'ordre de 20 à 100 ohms-centimètre, au lieu

(1) *Comptes rendus*, 15 décembre 1902.

de 6 ohms-centimètre qui représente la résistance spécifique moyenne de l'électrolyte.

» 5° Si l'on examine au microscope la surface d'aluminium du clapet, on ne constate pas de formation visible d'oxyde sur cette surface pendant le passage du courant. La surface d'aluminium présente constamment l'aspect d'une masse métallique poreuse.

» 6° Le clapet donne naissance à des *fuites*, dès que sa température dépasse 25° C. L'isolement du diélectrique devient très faible au voisinage de l'ébullition.

» 7° Pour obtenir, à l'aide d'un clapet, le redressement des courants téléphoniques, on relie le clapet en série avec un galvanomètre sensible et un transmetteur téléphonique.

» On observe une élongation fixe de l'aiguille du galvanomètre pendant l'émission soutenue d'une note musicale devant le téléphone. Cette méthode, qui est due à M. Estaunié, directeur de l'École supérieure de Télégraphie, a été étudiée avec lui et M. Montpellier, au laboratoire du Ministère des Postes et Télégraphes. Elle permet de réaliser un mode de mesure facile des courants téléphoniques ou analogues.

» 8° Les clapets sont susceptibles, par leur capacité élevée, de transformer la décharge oscillante d'un condensateur dans l'air en une décharge continue.

» 9° On peut obtenir des effets d'induction identiques à ceux de l'interrupteur Wenheilt à l'aide d'un clapet branché sur un courant alternatif et sur une bobine d'induction munie d'un trembleur très léger susceptible de vibrer synchroniquement avec la phase du courant redressé.

» La haute capacité du clapet paraît jouer un rôle prépondérant dans cet effet Wenheilt. »

PHYSIQUE. — *Sur la radio-activité induite provoquée par les sels d'actinium.* Note de M. A. **Debierne**, présentée par M. Mascart.

« On sait que les composés de radium ont la propriété de rendre radio-actifs d'une façon temporaire les corps placés dans leur voisinage et j'ai déjà indiqué que le même phénomène se produit avec les composés d'actinium. Les expériences suivantes montrent que si l'activation par les sels d'actinium présente les mêmes caractères généraux que l'activation par les sels de radium, elle peut permettre cependant de distinguer très nettement ces deux corps au point de vue radio-actif.

» Lorsque différents corps sont placés dans une enceinte fermée contenant un composé d'actinium, ils deviennent radio-actifs et prennent, comme avec le radium, au bout d'un temps suffisamment long, une radioactivité limite qui dépend de la grandeur de l'enceinte et de l'activité du produit qui y est contenu. Mais tandis qu'avec le radium cette activation limite est sensiblement uniforme dans toutes les parties de l'enceinte, l'activation provoquée par l'actinium est beaucoup plus intense dans le

voisinage immédiat de la source, et très faible dans les parties éloignées.

» En particulier, le gaz qui entoure les composés d'actinium est rendu fortement radio-actif. Le rayonnement émis par ce gaz est même très intense par rapport à celui qui est émis directement par le sel solide. Si, en effet, on chasse continuellement par un courant d'air le gaz placé autour d'un composé d'actinium, on diminue dans de très fortes proportions l'intensité du rayonnement total et, par suite, la radio-activité apparente de ce composé. Ce phénomène ne se produit pas d'une façon sensible avec les sels de radium.

» Nous avons montré précédemment, M. Curie et moi, que, lorsqu'on fait continuellement le vide dans une enceinte contenant du radium, on ne peut pas produire de radio-activité induite appréciable dans cette enceinte. On constate, en répétant l'expérience avec l'actinium, que, dans les mêmes conditions, l'activité induite se produit très facilement et est alors provoquée uniformément dans toutes les parties du vase. Là où l'on n'avait à la pression ordinaire qu'une activation négligeable, on obtient une activité induite identique à celle provoquée dans le voisinage immédiat de la source activante.

» La grandeur de l'activité induite sur une surface solide dépend aussi, comme avec le radium, du volume de l'espace libre qui est devant cette surface. L'activation est d'autant plus faible que cet espace libre est plus petit. Cependant, avec l'actinium, l'activité induite n'est pas proportionnelle au volume de l'espace libre et l'influence de l'espace libre est moins considérable qu'avec le radium.

» Des expériences publiées récemment par M. Curie montrent que la radio-activité induite par les sels de radium sur les corps solides, diminue d'une façon régulière avec le temps, suivant une loi exponentielle. Lorsqu'une lame activée est retirée de l'enceinte activante, son activité diminue sensiblement de la moitié de sa valeur en 30 minutes. Les corps activés par l'actinium présentent le même phénomène, cependant la désactivation est nettement plus lente pour les corps placés dans le voisinage immédiat de la source.

» La cause de l'activation des corps placés dans une enceinte réside dans l'espace libre de cette enceinte. Si l'on supprime l'action du radium, cette cause d'activation persiste pendant longtemps en diminuant d'intensité avec le temps d'une façon régulière, suivant une loi exponentielle dont la constante est telle que l'intensité d'activation diminue de la moitié de sa valeur

en 4 jours. M. Rutherford a montré que dans le cas du thorium l'intensité d'activation diminue de la moitié de sa valeur en 1 minute et demie. Des expériences, sur lesquelles je me propose de revenir prochainement, montrent que le phénomène est identique avec l'actinium. Mais, pour l'activation qui se produit dans le voisinage de la source, la constante de temps est très différente et l'intensité d'activation diminue de la moitié de sa valeur en quelques secondes. Ces constantes de temps permettent de distinguer le radium, le thorium et l'actinium au point de vue radio-actif et les valeurs très différentes de ces constantes permettent également d'expliquer les différences observées dans l'activation provoquée par ces corps.

» En effet, dans l'hypothèse émise récemment par M. P. Curie, les corps radio-actifs émettent constamment des centres d'énergie activante qui provoquent la radio-activité induite autour de ces corps en même temps que leur radio-activité propre. Ces centres d'énergie, qu'on peut appeler les *ions activants*, constituent ce que M. Rutherford appelle l'*émanation*. Ces centres s'épuisent peu à peu avec le temps, suivant une loi caractéristique, et se diffusent dans l'espace environnant le corps radio-actif.

» Dans le cas de l'actinium, cette destruction se produit rapidement; il en résulte que dans l'air, à la pression ordinaire, où la diffusion s'opère lentement, les centres activants sont éteints avant d'avoir pu s'éloigner beaucoup de la source et ils se trouvent concentrés au voisinage du sel d'actinium; l'activation est donc plus intense dans cette portion de l'espace.

» Dans le vide, la diffusion est beaucoup plus rapide et l'activation se produit d'une façon uniforme; elle pourra être intense, même en faisant le vide d'une façon continue, car toute l'énergie activante se dégage en un temps assez court et l'appareil à vide n'élimine que des centres déjà épuisés.

» Avec le radium, les centres activants s'épuisent lentement et ont le temps de se diffuser dans tout l'espace de l'enceinte. Lorsqu'on fait continuellement le vide, ces centres sont éliminés avant d'avoir dégagé une quantité appréciable d'énergie activante. L'activation devra donc être très faible.

» J'ai cherché à préciser suivant quel mécanisme les centres activants agissent sur les corps pour les rendre radio-actifs. D'après des expériences que je me propose de publier prochainement, je considère comme très probable que les centres activants émettent un rayonnement qui produit

l'activation. Ce rayonnement est dévié dans un champ magnétique, à la façon des rayons cathodiques. »

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Conditions de dosage du manganèse en liqueur acide par les persulfates.* Note de M. **H. Baubigny**, présentée par M. Troost.

« On sait que, lorsqu'on chauffe une solution d'un persulfate alcalin, ce sel perd de l'oxygène (ozonisé) en se transformant en acide par hydratation, et que, si la solution renferme du manganèse, cette production d'acide libre n'empêche pas la séparation du métal à l'état de peroxyde. C'est cette remarque qui m'a conduit à rechercher si, dans un liquide préalablement acidifié, le phénomène était encore possible, la question ayant son intérêt au point de vue analytique.

» En excluant, et pour cause, l'acide HCl, j'ai fait l'expérience avec les acides sulfurique et nitrique, ainsi qu'avec quelques acides organiques. Ce sont les résultats obtenus avec les deux premiers que je donne aujourd'hui, car en présence de substances organiques, même de l'acide acétique, la précipitation du manganèse peut être nulle ou incomplète.

» 1° Avec les acides sulfurique et azotique, la faculté du Mn à se peroxyder diminue avec la richesse de la solution en acide libre. Mais cette atténuation disparaît si l'on augmente progressivement la quantité de persulfate, cette quantité restant d'ailleurs proportionnée au poids de Mn en solution; de telle sorte que si la teneur en acide libre n'atteint pas des limites exagérées, on peut encore doser ce métal. J'ai pu suivre ainsi la réaction dans des milieux renfermant en volume jusqu'à 5 $\frac{1}{2}$ pour 100 de SO^4H^2; soit, en poids, 100^g au litre.

» C'est ce que prouve l'examen des groupes d'expériences A, B, C, D et E dans le Tableau où je consigne leurs résultats, ces expériences étant toujours résumées selon le mode schématique adopté dans ma Note du 15 décembre 1902. A titre de contrôle, j'ai ajouté dans une dernière colonne les petites quantités de Mn restées dans les eaux mères après l'opération. Ces quantités désignées sous la rubrique « Mn^3O^4 *resté dans les eaux* » sont exprimées en oxyde salin, d'après le mode de dosage (¹) employé, et pour permettre une comparaison rapide entre les divers termes comparables. Cette détermination s'effectue simplement en saturant par AzH^3 les eaux mères, filtrant après avoir chauffé quelques minutes à l'ébullition avec un peu de persulfate et calcinant. Le résidu des eaux évaporées à siccité ne renferme plus de manganèse.

(¹) Ce procédé a été attaqué, il y a quelques années. Je démontrerai plus tard, avec détails, qu'il est d'une exactitude parfaite, si l'on se soumet à certaines précautions.

		Volume initial en cm³.	SO^4H^2 66° Bé en volume.	AzO^3H 36°,5 Bé en volume.	Durée de chauffe.	$(AzH^4)^2S^2O^8$ richesse 94 pour 100.	Mn^3O^4 initial.	Mn^3O^4 trouvé.	Mn^3O^4 resté dans les eaux.
					min	g	g	g	g
	(1)	200	»	$\frac{1}{4}$ %	20	2	0,3116	0,3118	<0,0001
A.	(2)	200	»	1 »	20	2	0,3116	0,2679	0,0438
	(3)	200	»	1 »	20	4	0,3116	0,3114	0,0001
	(4)	200	1 %	»	20	2	0,1558	0,1559	<0,0001
B.	(5)	200	2 »	»	20	2	0,1558	0,1118	0,0442
	(6)	200	2 »	»	20	4	0,1558	0,1556	0,0003
	(7)	200	»	1,5 »	20	2	0,1558	0,1557	<0,0001
	(8)	200	»	2 »	20	2	0,1558	0,1501	0,0059
	(9)	200	»	2 »	40	2	0,1558	0,1558	0,0002
C.	(10)	200	»	3 »	20	2	0,1558	0,1170	0,0390
	(11)	200	»	3 »	40	2	0,1558	0,1439	0,0120
	(12)	200	»	3 »	20	4	0,1558	0,1556	0,0002
	(13)	200	2 »	»	20	6	0,3116	0,3113	<0,0001
D.	(14)	200	4 »	»	20	9	0,2876	0,2575	0,0300
	(15)	200	4 »	»	20	12	0,2876	0,2870	0,0005
	(16)	200	4 »	»	20	2	0,0719	0,0532	0,0188
	(17)	200	4 »	»	25	3	0,0719	0,0714	0,0004
E.	(18)	200	4 »	»	40	4	0,0719	0,0708	0,0012
	(19)	200	5,5 »	»	20	4	0,0719	0,0580	0,0140
	(20)	200	5,5 »	»	20	6	0,0719	0,0713	0,0007

» 2° En second lieu, l'emploi de l'acide sulfurique est préférable à celui de l'acide nitrique. Cela ressort aussi de l'expérience. Dans ces recherches, en effet, on doit tenir compte de l'acidité mise en jeu; or, sous le même volume, le degré d'acidité de SO^4H^2 à 66° Bé ($d = 1,84$) est très supérieur à celui de l'acide azotique à 36°,5 Bé ($AzO^3H + 3H^2O$; $d = 1,338$) qui a servi; et, de fait, le dosage alcalimétrique a donné comme rapport 3,14; autrement dit, 1^{cm^3} de SO^4H^2 équivaut, comme acidité, à plus de 3^{cm^3} d'acide nitrique à 36°,5 Bé.

» Or, pour le *même degré d'acidité*, la quantité de Mn, précipitée en présence de l'acide sulfurique par un poids *donné* de persulfate, est supérieure à celle obtenue en présence de l'acide nitrique, quand toutes les autres conditions expérimentales restent *identiques*. La comparaison des groupes B et C et, notamment, des essais (4) et (10), qui répondent au même degré d'acidité, démontre le fait d'une façon indiscutable.

» 3° Enfin, l'oxydation est plus rapide en présence de l'acide sulfurique, puisque, avec l'acide nitrique, comme le montrent les expériences (8) et (9) d'une part, (10) et (11) de l'autre, il faut, pour arriver à l'action maximun, augmenter la durée de chauffe, le temps étant comme toujours compté à partir du moment où l'eau du bain-marie entre en ébullition. Je dirai plus : c'est qu'avec l'acide sulfurique, dans le cas des liquides très acides (4 et 5 pour 100 de SO^4H^2 en volume), il y a même un inconvénient à trop prolonger l'action de la chaleur, parce que, lorsque le persulfate,

agent d'oxydation, est presque entièrement décomposé, l'acide semble réagir sur l'oxyde précipité et redissoudre du métal (opér. 18). Mais le liquide une fois refroidi, on peut à volonté filtrer de suite (opér. 15) ou attendre même 24 heures (opér. 17) sans modifier les résultats.

» Devant l'observation de ces faits, l'usage de l'acide sulfurique étant tout indiqué, c'est le seul que j'ai depuis lors employé. »

THERMOCHIMIE. — *Chaleurs de formation de quelques composés sulfurés et azotés*. Note de M. **Marcel Delépine**.

« Comme suite à mes recherches sur les composés sulfurés et azotés dérivés du sulfure de carbone, je me suis proposé de comparer quelques-uns d'entre eux au point de vue thermochimique. Mes déterminations ont porté sur les principales substances que j'ai eues entre les mains au cours de ces recherches, ainsi que sur quelques autres qui présentent avec elles des relations d'isomérie, mais appartiennent à un autre ordre. A cet effet, je me suis servi de la bombe calorimétrique de M. Berthelot, les chaleurs de formation étant calculées d'après l'équation de combustion :

$$C^nH^mAz^pS^q + \left(2n + \frac{m}{2} + 3q\right)O$$
$$= nCO^2 \text{ gaz} + \left(\frac{m}{2} - q\right)H^2O \text{ liq} + pAz \text{ gaz} + qSO^4H^2 \text{ diss.}$$

» J'ai brûlé dans la bombe calorimétrique :

» I. Des éthers imidodithiocarboniques substitués à l'azote $RAz : C(SR')^2$;

» II. Des dithiouréthanes isomères bisubstituées à l'azote $R^2AzCSSR'$, différant des précédents par les saturations du carbone central vis-à-vis du soufre et de l'azote;

» III. Deux thialdines isomères des précédents corps, la méthylformothialdine et la thialdine ordinaire;

» IV. Deux carbothialdines, la diméthylformocarbothialdine et la carbothialdine ordinaire, isomères entre elles ainsi qu'avec une thialdine formique, précédemment étudiée sous le nom de *pentaméthylène-diamine-disulfine* [1].

» Voici les résultats obtenus, rassemblés dans un Tableau où se trouvent indiquées successivement les formules brutes, les formules de constitution, les chaleurs de combustion par gramme et par molécule, et, enfin, les chaleurs de formation à partir des éléments : C diamant, H gaz, Az gaz et S octaèdre.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 7e série, t. XV, 1898, p. 572.

	Formule.	Constitution.	Chaleurs de combustion à vol. constant par gr.	à vol. constant par mol.	à pression const. par mol.	Chaleur de formation moléculaire.
			cal	Cal	Cal	Cal
I.	$C^4H^9AzS^2$ liq..	$CH^3Az:C(SCH^3)^2$	7159,2	966,5	969,2	+ 0,7
	$C^5H^{11}AzS^2$ liq.	$C^2H^5Az:C(SCH^3)^2$	7563,6	1126,98	1130,05	+ 3,15
	$C^6H^{13}AzS^2$ liq.	$CH^3Az:C(SC^2H^5)^2$	7889,4	1285,97	1289,35	+ 7,15
	$C^9H^{11}AzS^2$ sol.	$C^6H^5Az:C(SCH^3)^2$	7825,0	1541,5	1544,5	—34,1
II.	$C^4H^9AzS^2$ sol..	$(CH^3)^2Az.CS.SCH^3$	7045,6	951,15	953,9	+16,0
	$C^5H^{11}AzS^2$ liq.	$(CH^3)^2Az.CS.SC^2H^5$	7510,5	1119,05	1122,0	+11,2
	$C^6H^{13}AzS^2$ liq.	$(C^2H^5)^2Az.CS.SCH^3$	7781,0	1268,3	1271,7	+24,8
III.	$C^4H^9AzS^2$ sol..	$CH^2\left\langle\begin{matrix}S-CH^2\\S-CH^2\end{matrix}\right\rangle Az.CH^3$	7123,9	961,73	964,45	+ 5,45
	$C^6H^{13}AzS^2$ sol.	$C^2H^4\left\langle\begin{matrix}S-C^2H^4\\S-C^2H^4\end{matrix}\right\rangle AzH$	7731,8	1260,28	1263,6	+32,9
IV.	$C^5H^{10}Az^2S^2$ sol.	$CS^2(CH^2=Az-CH^3)^2$	6764,0	1095,77	1098,4	+ 0,3
	$C^5H^{10}Az^2S^2$ sol.	$CS^2(CH^3-CH=AzH)^2$	6686,4	1083,2	1085,8	+12,9
	$C^5H^{10}Az^2S^2$ sol.	$CH^2\left\langle\begin{matrix}S-CH^2\\S-CH^2\end{matrix}\right\rangle Az.CH^2.Az:CH^2$	6852,8	1110,15	1112,7	—14,2

» Dans le premier groupe, on peut faire des rapprochements intéressants avec les sénevols étudiés par M. Berthelot, lesquels ont avec les éthers imidodithiocarboniques le groupement commun $RAz:C-S$ et la différence constante $S+2CH^3$. On a ainsi :

Chal. de form. de $CH^3Az:C(SCH^3)^2$ — Chal. de form. de $CH^3Az:C:S$ = 0,7 —(— 9,4) ou 10,1
» $C^2H^5Az:C(SCH^3)^2$ » $C^2H^5Az:C:S$ = 3,15—(— 7,6) ou 10,75
» $C^6H^5Az:C(SCH^3)^2$ » $C^6H^5Az:C:S$ = — 34,1 —(—46,5) ou 12,4

» La différence se conserve sensiblement, malgré la variation notable des poids moléculaires.

» Dans le second groupe de corps isomères des précédents, nous sommes frappés de la chaleur de combustion notablement plus faible (comparer les colonnes du gramme) des combinaisons où le soufre est deux fois lié au carbone au lieu que ce soit l'azote. Et nous avons lieu de nous demander pourquoi ce n'est pas la dithiouréthane qui se forme lorsque l'on fait réagir l'iodure de méthyle, par exemple, sur l'Az-méthyl-dithiocarbamate de méthyle :

$$CH^3AzH.CS.SCH^3 + CH^3I = CH^3Az:C(SCH^3)^2, HI$$
$$\text{au lieu de} = (CH^3)^2Az.CS.SCH^3 + HI.$$

» A cela on peut répondre que, dans le premier cas, l'acide iodhydrique reste uni au nouveau corps qui est une *base*, alors que les dithiouréthanes sont des substances neutres, incapables de le fixer. Or, j'ai montré que l'on a (¹)

$$CH^3 Az:C(SCH^3)^2 \text{liq} + HI \text{gaz} = CH^3 Az:C(SCH^3)^2 HI \text{sol} + 36^{Cal},2.$$

» Comme la chaleur de formation de l'acide iodhydrique est à peu près nulle, c'est donc 36^{Cal} qui s'ajoutent lors de la formation du sel de l'éther imidodithiocarbonique, et cette valeur excède suffisamment la différence des chaleurs de formation des deux ordres de corps pour que la réaction suive le cours, qui engendre les sels des éthers imidodithiocarboniques.

» Cette observation doit être étendue à toutes les substances possédant le groupement — CS.AzH —; par l'action d'un éther halogéné, on forme le sel d'un éther — C(SR):Az — possédant une basicité plus grande. Je me suis assuré du fait, en comparant un certain nombre de sulfourées à leurs homologues obtenues par l'action de l'iodure de méthyle. Les corps du groupe III et les deux premiers du groupe IV ont bien leurs variations de chaleurs de formation dans le sens où les homologies soit à l'azote, soit au carbone, le font prévoir. Enfin dans la pentaméthylène-diamine-disulfine, la chaleur de formation devient négative, par suite de la présence des groupes $Az.CH^2.Az:CH^2$ dont la chaleur de formation est négative, ainsi que l'a montré antérieurement la chaleur de combustion de l'hexaméthylène-amine.

» La formation des thialdines, soit par l'action simultanée de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré sur les aldéhydes, soit de l'hydrogène sulfuré seul sur les combinaisons ammoniacales de ces aldéhydes, est largement exothermique, que les corps soient pris à l'état dissous ou liquides. Il en est de même de l'union du sulfure de carbone avec les dérivés ammoniacaux des aldéhydes, pour la formation des carbothialdines. Il serait facile de s'en assurer en établissant les équations génératrices d'après les données thermochimiques relatives aux composants. »

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 108, 1902.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Action de l'hydrogène sur le sulfure d'argent en présence des sulfures d'antimoine et d'arsenic.* Note de M. H. **Pélabon**, présentée par M. Henri Moissan.

« Quand on chauffe au rouge sombre et dans le vide le sulfure d'argent avec les trisulfures d'antimoine et d'arsenic, on obtient des liquides mobiles qui par refroidissement se solidifient en augmentant considérablement de volume. Les substances solidifiées sont parfaitement homogènes et cassantes; elles ont, dans le cas du sulfure d'antimoine, l'aspect métallique.

» Nous nous sommes proposé d'étudier l'action qu'exerce le gaz hydrogène sur ces mélanges de sulfures quand la température est supérieure à leur point de fusion.

» Si l'on fait réagir les corps dans des tubes scellés, on observe que quelles que soient les proportions des deux sulfures la réaction est limitée, comme elle l'est du reste pour chacun des sulfures d'argent et d'antimoine séparés [1].

» En opérant par exemple à 610° avec des tubes de 8^{cm^3} environ de capacité nous avons obtenu les valeurs suivantes du rapport R de la pression partielle de l'hydrogène sulfuré à la pression totale du mélange gazeux :

» Avec $0^g,5$ du mélange répondant à la formule $Sb^2S^3 3Ag^2S$ le nombre $R = 0,503$;

» Avec $0^g,5$ du mélange répondant à la formule $Sb^2S^3 Ag^2S$ le nombre $R = 0,609$.

» Ces nombres sont compris entre ceux que l'on obtient, dans les mêmes conditions de température, d'une part avec le sulfure d'argent seul, quelle qu'en soit la masse, d'autre part avec le sulfure d'antimoine pur, à condition que, dans le dernier cas, on opère avec des masses égales respectivement à celles qui entrent dans $0^g,5$ des deux corps précédents.

» Avec une masse quelconque de sulfure d'argent on a en effet à 610° $R = 0,170$.

» Avec $0^g,155$ de sulfure Sb^2S^3 (poids contenu dans $0^g,5$ du corps $Sb^2S^3 3Ag^2S$) on a à la même température $R = 0,576$.

» 0,280 de sulfure Sb^2S^3 (poids contenu dans $0^g,5$ du corps $Sb^2S^3 Ag^2S$) donnent pour R le nombre 0,623.

» D'après ces nombres on voit que *la valeur de R augmente avec la proportion de sulfure d'antimoine dans le mélange.*

» Pour étudier la loi de cette variation nous avons opéré avec des mélanges contenant pour une même masse de sulfure d'antimoine, soit $0^g,5$, des masses crois-

---

(1) Pélabon, *Annales de Physique et de Chimie*, 7e série, t. XXV.

santes de sulfure d'argent. Voici les nombres obtenus, la température étant voisine de 635° :

Poids de Ag^2S.	Volume de R.
g 0,35	0,617
0,40	0,610
0,50	0,593
0,60	0,551
0,70	0,528
0,80	0,518

» Au moyen de ces nombres on peut construire une courbe en portant en abscisses les valeurs du poids de sulfure d'argent, en ordonnées les valeurs de R correspondantes. Cette courbe présente un point d'inflexion très net dont l'abscisse est à peu près la moyenne de celles qui correspondent aux mélanges $Sb^2S^3Ag^2S$ et $SbS^3 2Ag^2S$.

» Les résultats de l'étude précédente s'expliquent parfaitement, si l'on tient compte qu'à la température des expériences, le sulfure d'antimoine a une certaine tension de vapeur, et que cette tension doit se trouver diminuée par le sulfure d'argent dissous.

» L'étude thermodynamique de la dissociation conduit en effet à cette conclusion, que tout abaissement de la tension de vapeur du sulfure d'antimoine doit se traduire par une diminution de la pression partielle de l'hydrogène sulfuré dans le mélange gazeux.

» D'après cela, plus la masse de sulfure d'argent sera forte, plus la proportion d'hydrogène sera faible, ce qui est bien d'accord avec l'expérience.

» En étudiant l'action de l'hydrogène sur le trisulfure d'arsenic en présence du sulfure d'argent, nous avons constaté encore que, pour une même valeur de la température, la proportion d'hydrogène sulfuré dans le mélange gazeux diminue quand la quantité de sulfure d'argent augmente; ainsi à 630° nous avons obtenu les nombres suivants, la masse de sulfure d'arsenic étant égale à 0g,5 :

Poids de Ag^2S.	Valeur de R.
g 1,0	0,941
1,5	0,875
2,0	0,825
3,0	0,772
4,0	0,743
5,0	0,735

» Le rapport R, qui décroît d'abord très rapidement quand le poids de sulfure d'argent est inférieur à 3g, diminue ensuite plus lentement. Rappelons qu'avec 0g,5 de sulfure d'arsenic pur la valeur de R à la température considérée est voisine de 1.

» Comme dans le cas du sulfure d'antimoine, ces résultats sont d'accord avec les conclusions de la théorie de la dissociation, du moins qualitativement.

» *Remarque.* — L'étude de l'action de l'hydrogène sur des masses variables de mélanges déterminés, tels que ceux qui répondent aux formules

$$Sb^2S^3Ag^2S, \quad Sb^2S^3 3Ag^2S, \quad As^2S^3Ag^2S, \quad As^2S^3 3Ag^2S,$$

nous a montré que le rapport R augmente régulièrement avec le poids de ces mélanges, comme cela a lieu, du reste, si l'on part des sulfures purs correspondants Sb^2S^3 et As^2S^3. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acide phosphorique sur l'érythrite.* Note de M. P. CARRÉ, présentée par M. H. Moissan.

« Nous avons vu ([1]) que l'acide phosphorique agit sur la mannite, d'abord comme déshydratant et ensuite s'éthérifie pour donner finalement un éther de la mannide et non celui de la mannite elle-même.

» L'érythrite se déshydratant facilement, j'ai voulu voir si l'acide phosphorique ne se comporterait pas avec elle d'une manière analogue.

» Le chauffage du mélange équimoléculaire d'acide phosphorique et d'érythrite conduit aussi aux remarques suivantes. On constate :

» 1° Un départ d'eau avant qu'il n'y ait éthérification ;

» 2° Une vitesse d'éthérification beaucoup plus faible que celle correspondant aux alcools primaires.

» Nous pouvons donc, ici encore, prévoir une déshydratation de l'érythrite sous l'influence de l'acide phosphorique.

» La marche de l'éthérification est suivie au moyen de titrages alcalimétriques à l'hélianthine, à la phtaléine et à la phtaléine en présence de chlorure de calcium. (Les opérations étaient faites à 125°, soit à l'air libre, soit dans le vide.)

» Au commencement, on trouve un seul OH de l'acide phosphorique éthérifié. Ensuite, le deuxième OH entre en réaction, et cela d'autant plus tôt, par rapport à la proportion du premier déjà éthérifié, que la pression est plus faible. Quel que soit le temps de chauffage, on retrouve la totalité de l'acide phosphorique. Par conséquent, le troisième OH ne réagit pas.

» Cependant, la limite d'éthérification est, pour le deuxième OH, bien plus reculée que dans le cas de la mannite. Ainsi, un mélange chauffé 100 heures à 125° et à l'air libre renfermait 44,4 pour 100 d'acide phosphorique à l'état de diéther et 19,8 à l'état de monoéther, ce qui fait, au total, 64,2 pour 100 d'acide éthérifié.

» Donc, pour l'érythrite, nous aurions plus de 100 pour 100 d'éthérification si nous

---

([1]) P. CARRÉ, *Comptes rendus*, 2 février 1903.

admettions la fixation d'une deuxième molécule d'alcool sur l'acide phosphorique. On est donc obligé d'admettre que c'est la même molécule d'alcool qui est éthérifiée par les deux OH phosphoriques.

» On ne pouvait prévoir cela pour la mannite; car la quantité totale de mannite éthérifiée, même en supposant la fixation d'une deuxième molécule, restait de beaucoup inférieure à 100 pour 100.

Je n'ai pu réussir encore à séparer le diéther formé du monoéther, et par conséquent vérifier par une analyse les conclusions ci-dessus.

» Le monoéther peut être isolé à l'état de sel de baryum. On arrête l'éthérification avant que le deuxième OH n'entre en réaction. On sature le mélange repris par l'eau, par le carbonate de baryte et la baryte jusqu'à neutralité à la phtaléine. On filtre et précipite le sel resté dissous par l'alcool. On le purifie par plusieurs précipitations et lavages à l'alcool. Séché à froid dans le vide sulfurique il répond à la formule

$$POO^2BaOC^3H^7O^2 + H^2O,$$

ainsi que le prouve l'analyse (1).

» Ce sel perd 1^mol d'eau vers 140°-150°. Il est très soluble dans l'eau. La solution aqueuse évaporée lentement à froid laisse déposer une masse solide, d'aspect vitreux, non cristallisée. Le sel de plomb est insoluble dans l'eau.

» L'obtention de ce corps et les considérations précédentes nous conduisent donc à admettre pour l'action de l'acide phosphorique sur l'érythrite les deux réactions suivantes :

$$PO^4H^3 + C^4H^{10}O^4 = 2H^2O + PO(OH)^2.OC^4H^7O^2,$$
$$PO^4H^3 + C^4H^{10}O^4 = 3H^2O + PO.OH.O^2.C^4H^6O.$$

» Les titrages alcalimétriques permettent de voir que le premier de ces éthers est monoacide à l'hélianthine et diacide à la phtaléine. Le deuxième est monoacide à l'hélianthine et à la phtaléine.

» Le sel de plomb mis en suspension dans l'eau, et décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne une solution de l'acide correspondant. Par concentration à froid dans le vide, il y a décomposition partielle. Aussi m'a-t-il été impossible d'isoler l'acide $PO(OH)^2OC^3H^7O^2$ à l'état de pureté.

» En résumé, l'acide phosphorique agit donc sur l'érythrite d'abord comme déshydratant, et ensuite s'éthérifie pour donner un monoéther de l'érythran, lequel peut encore perdre 1^mol d'eau pour donner en même temps un diéther, résultant de l'éthérification de deux OH phosphoriques par une même molécule d'érythran. »

---

(1)

	Ba.	C.	H.	P.	H^2O
Trouvé p. 100...	39	13,8	2,8	8,9	4,89
Calculé p. 100...	38,81	13,59	2,54	8,78	5,09

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de quelques combinaisons de l'acide α-méthyl-α'-isopropyladipique.* Note de M. C. **Martine**, présentée par M. A. Haller.

« Tout en poursuivant l'étude que j'ai entreprise, des benzylidène-menthones isomères obtenues à partir soit de la menthone provenant du menthol naturel, soit de menthones d'autre origine, j'ai préparé quelques-unes des principales combinaisons de l'acide α-méthyl-α'-isopropyladipique que j'ai signalé, dans une précédente Communication ([1]), comme constituant l'un des principaux produits de l'oxydation de la Benzylidène-menthone fusible à 51°.

» Les éthers diméthylique et diéthylique de cet acide se préparent facilement par l'action de l'acide chlorhydrique sec sur une dissolution de l'acide dans les alcools méthylique et éthylique anhydres. Ils sont tous deux liquides, doués d'une odeur faible plutôt désagréable.

» *L'α-méthyl-α'-isopropyladipate diméthylique* distille à 143°-144° sous 22^{mm} de pression. A la pression ordinaire il bout vers 251° en se décomposant partiellement.

» *L'α-méthyl-α'-isopropyladipate diéthylique* distille à 158° sous une pression de 19^{mm}.

» *Chlorure d'α-méthyl-α'-isopropyladipyle* $C^8H^{16}(COCl)^2$. — On prépare ce composé avec un rendement théorique en chauffant pendant 30 minutes au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, poids égaux d'acide et de trichlorure de phosphore. L'excès de trichlorure étant chassé par distillation, on sépare très facilement, après refroidissement et par simple décantation, le chlorure d'acide parfaitement incolore, de l'acide phosphoreux qui adhère au fond du ballon. C'est un liquide doué d'une odeur faible qui distille entièrement à 247°-248° sous 25^{mm} de pression, en se décomposant légèrement.

» Ce chlorure est peu stable : déjà à une seconde rectification il avait perdu la fixité de son point d'ébullition et le liquide distillé avait pris une légère coloration violacée; à l'obscurité même il se colore rapidement en brun foncé. Il absorbe l'humidité de l'air en régénérant l'acide fusible à 105°.

» *Diamide de l'acide α-méthyl-α'-isopropyladipique* $C^8H^{16}-(COAzH^2)^2$. — Préparée en faisant arriver du gaz AzH^3 dans une dissolution refroidie du chlorure de l'acide dans le benzène sec. Ce sont de fines aiguilles blanches presque totalement insolubles dans l'éther et l'alcool froids, et qui, recristallisées dans l'alcool bouillant, fondent à 242°.

» *Dianilide de l'acide α-méthyl-α'-isopropyladipique* $C^8H^{16}-(COAzHC^6H^5)^2$. — Le chauffage pendant 6 heures, au bain d'huile à 180°, de l'acide avec un excès

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 1438.

d'aniline ne donne pas trace de dianilide ni même de monoanilide. D'ailleurs, MM. Bouveault et Tétry, qui ont indiqué ce mode de préparation, ont eux-mêmes constaté [1] que, si ce procédé donne quantitativement la dianilide avec les acides adipique et β-méthyl-adipique, il n'en est pas de même avec l'acide α-méthyladipique. Dans ce dernier cas, en effet, à côté de la dianilide on obtient une quantité notable de monoanilide. Le simple rapprochement de ces deux observations paraît autoriser à conclure, au moins lorsqu'il s'agit de radicaux alcooliques, que la présence dans la chaîne de l'acide adipique de substitutions en position α est un obstacle à la formation des anilides par l'action directe de l'aniline sur l'acide.

» La dianilide $C^8H^{16}-(CO.AzH.C^6H^5)^2$ s'obtient facilement et avec des rendements théoriques par addition du chlorure d'acide à un excès d'aniline dissoute dans l'éther anhydre. Elle se présente sous forme de fines aiguilles blanches peu solubles dans l'éther et l'alcool froids. Cristallisée dans l'alcool bouillant, elle fond à 231°.

» *Diparatoluide de l'acide α-méthyl-α'-isopropyladipique*

$$C^8H^{16}(COAzH.C^6H^4.CH^3)^2.$$

Se prépare de la même façon que la dianilide. Assez difficilement soluble dans l'alcool bouillant, d'où elle se sépare par refroidissement sous forme d'un voile gélatineux, constitué par un feutrage de fines aiguilles microscopiques, fusibles à 229°. »

PHYSIQUE. — *De la température de caléfaction ; son emploi en alcoométrie.* Note de M. **Bordier**, présentée par M. d'Arsonval.

» Ainsi que Boutigny l'a montré, il n'est pas nécessaire, pour qu'un liquide prenne l'état sphéroïdal, que la plaque sur lequel on le met soit portée au rouge : lorsqu'on laisse refroidir une telle plaque, il arrive un moment où le contact entre le liquide et le métal s'établit et la vaporisation se fait brusquement. C'est la température du métal correspondant à la fin de la caléfaction que je me suis attaché à étudier ; cette température qui est toujours la même pour un liquide donné, dans des conditions déterminées, apparaît comme une constante physique des corps et peut être appelée *point de caléfaction*.

» Pour déterminer aussi exactement que possible cette température, il convient de faire écouler le liquide considéré par gouttes se succédant à une ou deux secondes d'intervalle sur une surface métallique présentant une légère pente : si, après avoir porté le métal à une température supérieure à celle du point de la caléfaction du liquide, on laisse refroidir le système, les gouttes roulent très nettement sur la plaque ; puis, à un

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. XXV, p. 443.

moment donné, on constate la disparition brusque du roulement, qui est remplacé par un aplatissement de la goutte sur le métal que le liquide mouille maintenant. La température à laquelle ce changement brusque se produit est le point de caléfaction du liquide.

» La cause qui maintient la goutte au-dessus du métal chaud étant liée à la tension de vapeur du liquide, la détermination de la température de caléfaction peut fournir une méthode de mesure du poids moléculaire et de la pression osmotique, au même titre que la tonométrie et la cryoscopie.

» Je ne m'occuperai ici que de la détermination de la richesse en alcool d'un mélange hydro-alcoolique.

» Pour mesurer le point de caléfaction, j'emploie un bloc parallélépipédique de cuivre rouge, venu d'une seule pièce; ce bloc a 28^{mm} d'épaisseur et 8^{cm} de côté. Dans un des angles se trouve une cavité de 15^{mm} de diamètre, et dont le fond est tout près de la base du bloc. Cette cavité sert à placer le thermomètre avec du mercure.

» A 1^{cm} du bord, la face supérieure du métal présente, dans sa partie médiane et sur une largeur de 4^{cm},5, un plan incliné dont la pente est $\frac{5}{70}$; au bas de cette pente est un bec destiné à permettre au liquide de s'écouler dans un récipient quelconque.

» Ce bloc de cuivre est nickelé, pour éviter l'oxydation.

» L'écoulement des gouttes se fait au moyen d'une burette de Mohr coudée, et dont l'orifice, de 3^{mm} de diamètre extérieur, est placé exactement à 25^{mm} de la face supérieure du bloc; chaque goutte tombe sur l'arête formée par le plan incliné et le plan horizontal du métal.

» Avec ce dispositif, la température de caléfaction de l'eau distillée est de 178°; celle de l'alcool de 128°. Un mélange d'eau et d'alcool cesse de rouler à une température d'autant plus voisine de 178° qu'il est moins riche en alcool et *vice versa*. Il convient de remarquer que la différence entre ces deux points de caléfaction est de 50°, tandis que celle des points d'ébullition est de 22° seulement.

» Voici les températures trouvées pour des mélanges hydro-alcooliques.

Degré centésimal.	Température de caléfaction.
Alcool à 0 pour 100 (eau distillée)	178°
1 » »	177°
3 » »	175°,5
5 » »	173°,5
9,15 » »	169°,5
15,3 » »	164°
19,8 » »	161°,25
24,5 » »	157°,2
28,6 » »	154°,5
37,6 » »	150°,5
48,6 » »	144°,5
58,6 » »	141°

Degré centésimal.	Température de caléfaction.
Alcool à 70 pour 100 (eau distillée)	137°
80 » »	134°
90 » »	131°,2
100 (alcool absolu)	128°

» Si l'on construit une courbe en portant en ordonnées les températures et en abscisses les degrés alcooliques, on constate que celle-ci est parfaitement régulière; grâce à cette courbe, il est facile de trouver le degré d'un mélange donné d'eau et d'alcool. La différence entre le degré trouvé et le degré alcoométrique ne dépasse pas 0,1.

» Il sera certainement possible d'établir une pareille courbe pour les vins : on aura ainsi une nouvelle méthode de détermination de la richesse alcoolique des liquides fermentés en général.

» Parmi les avantages qu'offre la mesure de la température de caléfaction, on peut mentionner le peu de temps qu'elle demande, même si l'on recommence plusieurs fois, et la très faible quantité de liquide exigé, 1^{cm^3} à 2^{cm^3}. »

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *De l'action pathogène des rayons et des émanations émis par le radium sur différents tissus et différents organismes.* Note de M. **J. Danysz**, présentée par M. Roux.

« Quand on applique sur la peau un sel de radium enfermé dans un tube de verre ou de caoutchouc, il se produit au point d'application, ainsi que l'ont constaté MM. Giesel, Curie, Becquerel et autres, une plaie d'autant plus profonde que l'application a été plus longue et la substance employée plus active.

» Sur la peau, la réaction n'est jamais immédiate; au moment de l'application on ne ressent absolument rien, la congestion ne commence à apparaître que 8, 15 ou même 20 jours plus tard, et cette longue incubation est certainement un des points les plus troublants et les plus intéressants de l'action mystérieuse des rayons de Becquerel sur les tissus vivants.

» Un composé de chlorure de baryum et de radium dans lequel il y a environ 50 pour 100 de radium pur, et dont l'activité d'après les évaluations de M. Curie serait 500000 fois plus forte que celle de l'uranium métallique, produit sur la peau humaine une congestion appréciable après une apposition de quelques minutes.

» Ce même composé, maintenu sur la peau des lapins ou des cobayes pendant 24 heures, provoque une destruction complète de l'épiderme et du derme. La peau est trouée et le tissu conjonctif fait hernie au dehors.

» En maintenant le même tube sur place pendant 48 heures et même davantage, il ne se produit pas de plaies plus profondes. Les tissus conjonctif et musculaire sous-jacents sont peu atteints. Il semble donc que la peau absorbe tous les rayons pathogènes, ou que ces tissus sont moins sensibles.

» L'expérience a montré qu'il y a de l'un et de l'autre; en plaçant le tube de radium sous la peau, on n'obtient qu'une réaction relativement très faible dans l'épiderme, et pas davantage dans les tissus conjonctif et musculaire environnants.

» En opérant sur des lapins et des cobayes dans des conditions identiques, j'ai pu constater, en outre, que la peau des cobayes est beaucoup plus sensible que celle des lapins. Une intervention qui produit chez le cobaye une plaie et une alopécie assez étendue ne fait au contraire qu'exciter la croissance des poils chez le lapin. A côté de l'action pathogène, les rayons du radium peuvent donc exercer, dans certaines conditions, une action excitante.

» Les intestins et les séreuses semblent être aussi très peu sensibles. Des ampoules contenant un composé de sulfate de baryum et de radium, maintenues pendant 1 à 4 mois dans la cavité péritonéale de quelques cobayes, n'ont produit aucune lésion comparable à celles de la peau.

» Il en est tout autrement du système nerveux central, qui est infiniment plus sensible que l'épiderme.

» Ainsi, quand on glisse sous la peau d'une souris âgée de 1 mois un tube de verre (de $1^{mm},5$ de diamètre sur 3^{cm} de long), contenant à peu près 1^{cg} du sel de radium très actif décrit plus haut, de façon à le placer exactement au-dessus de la colonne vertébrale et d'une partie du crâne, on provoque déjà au bout de 3 heures des phénomènes de parésie et d'ataxie. Au bout de 7 à 8 heures, la petite souris est prise d'attaques, de convulsions tétaniformes qui, si on laisse le tube en place, deviennent de plus en plus fréquentes et la tuent en 12 à 18 heures [1].

» Des souris de 3 à 4 mois, traitées de la même façon, meurent avec les mêmes symptômes en 3 ou 4 jours. Les souris âgées de 1 an ne meurent qu'après 6 à 10 jours.

» Trois cobayes de 8 à 12 jours, qui ont porté pendant 24 à 48 heures le même tube de radium sous la peau, au-dessus de la portion lombaire de la colonne vertébrale, ont eu, au bout de 1 à 3 jours, le train de derrière complètement paralysé,

---

[1] Des souris de même âge ont supporté pendant plus longtemps des tubes de verre vides de dimensions un peu plus fortes sans en être incommodées.

avec raideur des pattes comme dans l'empoisonnement tétanique, et ont succombé 6 à 8 jours plus tard dans des convulsions analogues à celles des petites souris.

» Des cobayes et des lapins adultes, traités de la même façon, ne présentaient pas de troubles nerveux immédiats; ils succombaient toujours quelques semaines ou quelques mois plus tard, mais, comme la congestion et la destruction de la peau facilitaient toujours des infections microbiennes, il n'est guère possible de se prononcer sur les causes réelles de la mort de ces animaux.

» Un gros lapin adulte a subi, sur la dure-mère (après trépanation), une application de 8 heures du même tube de radium. Pendant les deux jours qui ont suivi l'opération, il n'a présenté rien d'anormal; le troisième jour, il s'est déclaré une hémiplégie gauche.

» Les centres nerveux, extrêmement sensibles à l'action des rayons du radium, sont donc très efficacement protégés par le tissu osseux des sujets adultes, tandis que le tissu cartilagineux des jeunes sujets ne s'oppose pas au passage de ces rayons.

» Les larves d'insectes et notamment les chenilles d'un papillon des farines (*Ephertia Kuehniella*) enfermées, dans un tube de verre, avec le même tube de radium qui nous a servi dans les expériences précédentes, sont paralysées dans leurs mouvements après un séjour de 24 heures et meurent 2 ou 3 jours plus tard. Dans ce cas, c'est donc aussi le système nerveux qui semble le plus atteint.

» L'action des rayons de Becquerel sur les microbes, déjà étudiée par MM. Aschkinass et Caspari (¹) n'est pas moins intéressante à examiner en détail. La sensibilité des différentes espèces est très différente. Toutes sont empêchées dans leur développement, mais quelques-unes seulement et notamment celles qui produisent des diastases protéolytiques autodigestives comme le charbon peuvent être tuées dans certaines conditions.

» En dehors des rayons que nous venons d'étudier, les sels solubles de radium émettent une sorte d'émanations quand ils sont dissous dans l'eau distillée. M. Curie, qui a eu l'obligeance de me confier tous les spécimens de radium dont je me suis servi dans cette étude, a voulu aussi connaître l'action de ces émanations sur certains organismes. Nous avons donc fait ensemble quelques expériences sur les chenilles d'*Ephertia* et sur les microbes du charbon.

» Les chenilles sont paralysées par les émanations, à peu près de la même façon que par les rayons; de plus, la couche superficielle de la cuticule prend une teinte brun foncé, mais seulement sur la face dorsale.

(¹) *Arch. für die ges. Physiol.*, Bd. 86, 1901.

» Les microbes du charbon ne se développent pas du tout quand on les laisse pendant 24 heures dans une atmosphère chargée d'émanations. »

PHYSIOLOGIE ANIMALE. — *Mécanisme de l'action de la secrétine sur la sécrétion pancréatique.* Note de M. C. Fleig.

« Le mécanisme d'action de la sécrétine sur le pancréas, invoqué par Baylin et Starling, et d'après lequel ce corps est « transporté au pancréas où il agit comme un » excitant spécifique de la cellule pancréatique », a été réfuté par Popielski [1]. Mais le fait que d'autres substances irritantes que l'acide jouissent de la même propriété d'exciter le pancréas ne prouve rien contre la nature spécifique de la sécrétine, car ces substances peuvent agir par formation de sécrétine; de fait, Wertheimer a montré la présence de ce corps dans le sang veineux d'un segment de jejunum dans lequel il injectait de l'essence de moutarde ou du chloral. Quant à l'argument tiré de l'action de la sécrétine sur les glandes autres que le pancréas, Henri et Portier l'avaient bien déjà signalé pour la sécrétion biliaire; Baylin et Starling, tout en n'accordant que peu de valeur aux résultats de ces auteurs qui avaient opéré sur de la sécrétine contenant des sels biliaires, constatèrent cependant le même fait en se servant de sécrétine débarrassée de ses impuretés. Mais, selon la remarque des auteurs, peut-on assurer que l'effet sur le foie soit dû à la sécrétine elle-même, plutôt qu'aux autres substances qui l'accompagnent? La même objection est applicable aux expériences récentes de Henriquez et Hallion sur le même sujet, ainsi qu'à celles de Lambert et Meyer sur l'action stimulante de la sécrétine sur les glandes salivaires. Quant à l'action sur la sécrétion stomacale, nulle d'après Baylin et Starling, énergique d'après Popielski, elle doit être simplement inconstante; en admettant d'ailleurs qu'elle fût très marquée, il ne serait pas illogique de dire que l'action de la sécrétine est spécifique au pancréas en ce sens que : 1° c'est sur le pancréas qu'elle est de beaucoup la plus efficace; 2° la production simultanée de sécrétion acide stomacale n'est qu'une condition destinée à renforcer et à prolonger la sécrétion amorcée. Il n'est donc pas démontré que l'action de la sécrétine ne soit pas spécifique au pancréas; même si l'on était sûr de l'absence de spécificité de la sécrétine, ce ne serait pas une preuve pour conclure, comme le fait Popielski, à l'action de la sécrétine par l'intermédiaire du système nerveux; on pourrait tout aussi logiquement expliquer l'action commune de la sécrétine sur les glandes, par une propriété stimulante générale de ce corps sur le tissu glandulaire.

» Pas plus qu'elles n'établissent une action nerveuse de la sécrétine, les expériences de Popielski n'excluent pas le mécanisme chimique invoqué par Baylin et Starling. Si Popielski n'obtient pas de sécrétion par injection d'acide dans un segment de jejunum isolé et énervé après ligature du pylore, c'est que le fait même de l'énervation de l'anse empêche le passage de la sécrétine dans le sang. Si je recueille, en effet, le

---

[1] *Centralblatt für Physiologie*, 26 avril et 20 décembre 1902.

sang venant d'une anse de jejunum à connexions nerveuses intactes, dans la cavité de laquelle on injecte de l'acide, et si je l'introduis immédiatement dans la circulation d'un autre animal (soit par injection intra-veineuse, soit par abouchement de veine à veine), le pancréas de ce dernier sécrète, ce qui prouve la présence de sécrétine dans le sang venant de l'anse. Si alors j'énerve la même anse et refais les mêmes opérations, je n'obtiens plus de sécrétion; la sécrétine, qui cependant se forme toujours dans l'anse, ne passe plus dans le sang. L'énervation de l'intestin met donc obstacle à la diffusion de la sécrétine dans le sang, et conséquemment les expériences de Popielski deviennent incapables de rien prouver contre la théorie des auteurs anglais.

» Mais cette théorie est elle-même loin d'être démontrée : rien ne prouve, comme elle le prétend, que la sécrétine excite directement la cellule pancréatique, sans l'intermédiaire d'aucune voie nerveuse. Où s'exerce donc l'action de cette substance? Est-ce sur les terminaisons nerveuses de la muqueuse intestinale? Une solution de sécrétine neutre, introduite dans l'intestin, ne produisant aucun effet sur le pancréas, il faut, pour être sûr que la sécrétine vienne en contact avec les terminaisons intestinales, employer une autre méthode que celle de l'introduction de sécrétine dans la cavité intestinale.

» J'ai alors injecté la sécrétine neutre directement dans une artère d'une anse de jejunum isolée, afin de réaliser ainsi artificiellement son absorption; pour qu'il n'en passât point trace dans la circulation générale, le sang de retour était complètement détourné, les chylifères ([1]) de l'anse et le canal thoracique liés. Dans ces conditions, la sécrétine ne provoque pas de sécrétion pancréatique; son action n'est donc pas dans une excitation des terminaisons nerveuses de la muqueuse intestinale.

» Elle n'agit pas non plus en excitant le système nerveux central, car, dans des expériences où je faisais sur le même animal l'extirpation de la moelle, la section des cordons thoraciques du sympathique et des pneumogastriques, je provoquais encore la sécrétion pancréatique, par injection de sécrétine.

» Mais, dans ce genre d'expériences, le pancréas restait encore en relation avec certains ganglions abdominaux extra-pancréatiques, sur lesquels la sécrétine aurait pu porter son excitation.

» Étant donnée l'innervation très complexe du pancréas, et pour être absolument sûr de le priver de toutes connexions nerveuses avec le reste du corps, j'ai pratiqué son énervation totale en détruisant *tous* les rapports plus ou moins intimes qu'il présente avec les organes voisins, en conservant seulement ses vaisseaux, et en sectionnant tous les filets nerveux qui les accompagnent. Afin de supprimer ceux de ces filets qui, en

---

([1]) Pour rendre les chylifères visibles et permettre de les lier, je faisais ingérer à l'animal une certaine quantité de graisse quelques heures avant l'expérience.

raison de leur finesse extrême, auraient pu échapper à la section, je passais sur les pédicules vasculaires un pinceau imbibé d'ammoniaque caustique, qui, selon l'indication de Schiff, détruit immédiatement les nerfs sans léser les vaisseaux. De cette façon, le pancréas n'a d'autres connexions avec le reste du corps que ses relations vasculaires. Or l'injection de sécrétine dans la circulation le fait alors sécréter.

» Ces expériences établissent donc bien que l'action de la sécrétine porte sur le pancréas lui-même; mais est-ce sur les ganglions intra-pancréatique, fréno ou excito-sécrétoires, ou sur la cellule glandulaire?

» Les expériences de Pawlow, Mett, Kudrewezki, Popielski ont fait connaître l'action inhibitrice de certaines fibres du vague sur la sécrétion pancraétique. J'ai donc excité, dans la cavité thoracique, certaines branches fréno-sécrétoires du vague, pendant la sécrétion provoquée par injection de sécrétine, pour voir si l'injection de celle-ci ne serait pas une suppression de l'action des fibres inhibitrices (fibres excitatrices des ganglions inhibiteurs intra-pancréatiques) : l'action inhibitrice s'est alors manifestée comme d'habitude.

» La sécrétine ne paralyse donc pas les ganglions fréno-sécrétoires intra-pancréatiques, mais elle agit en excitant, ou bien directement la cellule pancréatique, ou bien les éléments excito-sécrétoires; en faveur de cette dernière conclusion, on peut peut-être citer ce fait qu'un certain degré d'antagonisme entre la sécrétine et l'atropine a été constaté par Camus et Gley, du moins pour des doses faibles de sécrétine.

» La sécrétine, contrairement à l'opinion de Popielski, nous offre un bel exemple de substances chimiques spéciales qui, par leur diffusion dans le courant sanguin, établissent des rapports infaillibles entre certains organes déterminés. »

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Action sur l'oreille, à l'état pathologique, des vibrations fondamentales des voyelles.* Note de M. **Marage**, présentée par M. Yves Delage.

« Après avoir étudié la physiologie de l'oreille normale, il est intéressant d'examiner comment l'oreille fonctionne à l'état pathologique, lorsque le tympan modifie les vibrations qu'il a reçues et ne transmet plus à l'étrier que des mouvements dont l'amplitude diminue de plus en plus : c'est ce qui se présente dans les otites scléreuses et catarrhales.

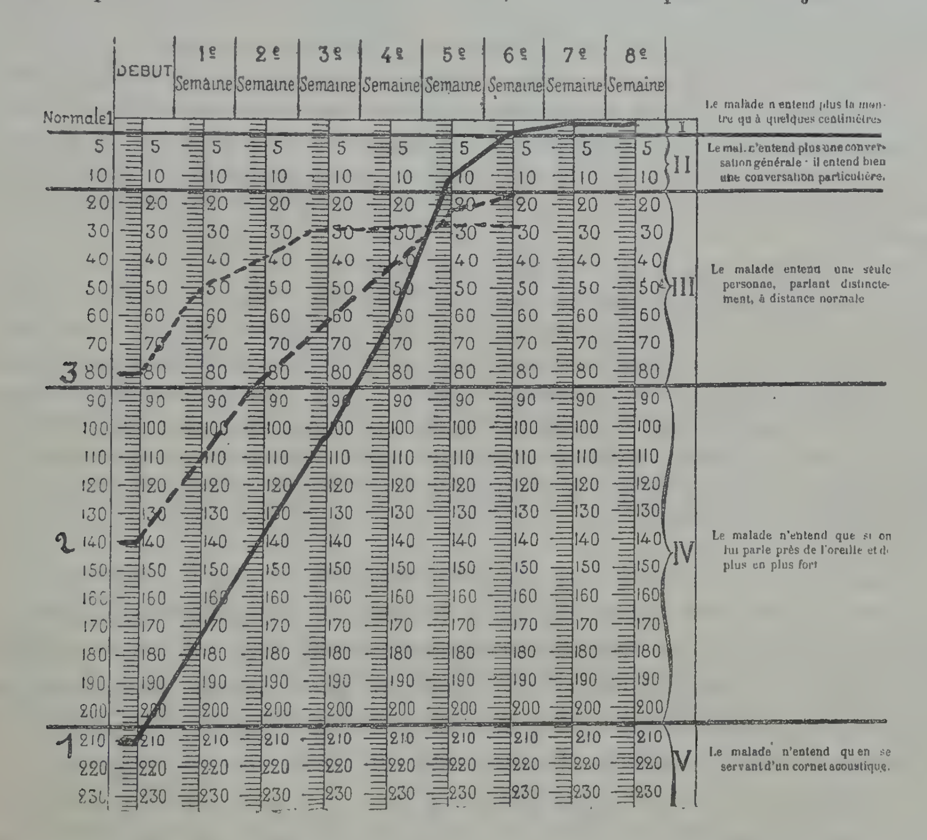
» J'ai déjà indiqué le moyen de mesurer l'acuité auditive [1]; je vais

[1] Note à l'Académie des Sciences et à l'Académie de Médecine, novembre 1901.

examiner aujourd'hui comment cette acuité se modifie sous l'influence des vibrations de la sirène à voyelles.

» J'ai fait depuis cinq ans un grand nombre d'expériences; je réunis aujourd'hui soixante-quinze cas d'otites scléreuses et vingt-cinq cas d'otites catarrhales ou d'otorrhées, *déjà traités sans résultat par les procédés habituels, médicaux ou chirurgicaux;* j'ai choisi, de parti pris, les cas les plus défavorables, de manière qu'il ne puisse y avoir aucune erreur ni sur le diagnostic, ni sur la gravité de l'affection.

» Résultats généraux : 1° Je n'ai jamais rencontré d'audition qui n'ait pas été améliorée au point de vue de la sirène acoumètre, c'est-à-dire que si un sujet entendait,



au début, une voyelle sous une pression d'air n, après quelques jours il l'entendait sous une pression n', $n' < n$; donc, à l'acoumètre, l'acuité auditive devient toujours meilleure.

» 2° Mais cela ne suffit pas, il faut que le sujet s'aperçoive de son amélioration autrement qu'à l'acoumètre; pour comprendre ce phénomène, qui peut sembler bizarre au premier abord, il suffit de considérer la figure dans laquelle les ordonnées représentent les intensités du son perçu par l'oreille, et, par suite, les degrés de surdité; ces degrés

de surdité peuvent être partagés en cinq zones, et pour que le malade se sente amélioré, il faut qu'il passe d'une zone dans une autre : c'est ainsi que le sujet 1, atteint d'une otorrhée guérie depuis 13 ans, avait, au début, une acuité auditive de $\frac{1}{240}$, et, à la fin du traitement, $\frac{1}{2}$; l'amélioration était donc très grande puisque l'audition était remontée de la cinquième zone dans la première; de même le sujet 2, atteint d'otite scléreuse, a eu une amélioration très nette (de $\frac{1}{140}$ à $\frac{1}{20}$).

» Le sujet 3, au contraire, est un insuccès au point de vue pratique, car il est toujours resté dans la même zone; il ne sent pas son amélioration parce que les interlocuteurs parlent moins fort.

» 3° Ceci permet d'indiquer d'avance les résultats : si, au début, le malade se trouve dans la partie supérieure d'une zone de surdité (observation 1), il est évident qu'il percevra rapidement l'amélioration observée puisqu'il lui sera facile de passer d'une zone dans une autre; au contraire, *a priori*, le sujet 3 était un cas défavorable puisque, pour s'apercevoir lui-même de son amélioration, il lui fallait remonter de $\frac{1}{80}$ à $\frac{1}{15}$.

» 4° Si l'on prend comme abscisses les époques des mesures, on peut, par la forme du tracé, prévoir la marche du traitement. L'observation 3 nous montre que, dès la troisième semaine, le sujet avait atteint son maximum d'amélioration, tandis que, pour les observations 1 et 2, les progrès ont été continus : on peut dire que, si pendant douze séances il n'y a pas eu de progrès à l'acoumètre, il est inutile de continuer le massage.

» Résultats particuliers : 1° *Otites scléreuses* (75 cas). — Il n'y a eu que 12 pour 100 des sujets qui n'aient pas pu passer d'une zone dans une autre; or, si l'on tient compte de ce fait que les procédés habituels avaient été inutiles, on peut conclure que la méthode employée peut encore agir alors que toutes les autres ont échoué.

» 2° *Otites catarrhales et otorrhées* (25 cas). — Il y a eu seulement 4 pour 100 d'insuccès; les résultats sont donc encore plus favorables que dans les otites scléreuses, ce qui n'a rien d'étonnant, puisque, presque toujours, l'oreille interne est intacte, ce qui n'est pas le cas dans beaucoup d'otites scléreuses. De plus, les améliorations sont généralement plus rapides.

» En résumé, les vibrations fondamentales des voyelles, transmises à l'oreille par une membrane vibrante, ne sont ni douloureuses, ni dangereuses; jusqu'ici on se trouvait presque désarmé dans les cas de surdité dus à l'otite scléreuse; par cette méthode on peut obtenir, je ne dirai pas une guérison, mais une amélioration très notable (88 pour 100), dans des cas ayant résisté à tous les autres procédés médicaux ou chirurgicaux.

» J'ai pu suivre certains malades soignés il y a cinq ans (¹), chez lesquels l'acuité auditive est restée au point où elle se trouvait à la fin du traitement; il semble donc que l'on puisse regarder, du moins dans l'immense majorité des cas, l'amélioration obtenue comme définitive, surtout si le sujet continue à faire fonctionner lui-même son oreille, en se servant des vibrations que cet organe est destiné normalement à recevoir. »

(¹) Société de Biologie, janvier 1897.

PHYSIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur l'implantation de l'os mort au contact de l'os vivant.* Note de MM. **V. Cornil** et **P. Coudray**, présentée par M. Lannelongue.

« Dans un travail antérieur, présenté en juillet 1902 à l'Académie par M. Roux, nous avons analysé les phénomènes qui suivent la réimplantation immédiate de la rondelle cranienne vivante, détachée par le trépan. Nous avons vu que des néoformations osseuses, venues surtout de la dure-mère et de l'os récepteur, prenaient peu à peu la place de la rondelle qui était résorbée. Au bout de trois mois, ce processus de remplacement était à peu près terminé (1).

» Les expériences que nous rapportons aujourd'hui, et dans lesquelles nous avons placé une rondelle d'os mort dans le crâne trépané, nous ont donné des résultats très différents.

» Billroth et Kölliker, en insérant dans un os vivant une cheville d'ivoire, en ont constaté la résorption partielle. MM. Lannelongue et Vignal (2), implantant des clous d'ivoire et d'os mort dans le tibia de lapins jusque dans le canal médullaire, ont noté, au bout de 63 jours, une néoformation osseuse tendant à se substituer à eux, et une désagrégation de l'os mort au niveau du canal médullaire; l'ivoire restait presque intact.

» Les expériences d'Ochotin (3) ont donné des résultats à peu près semblables. A. Barth, *après la trépanation du crâne chez le chien et le lapin,* a remplacé la rondelle enlevée par une rondelle d'os mort. Les résultats obtenus par lui ont varié, mais de ses dernières expériences il conclut à la résorption de l'os mort et à son remplacement par un os nouveau, suivant un processus identique à ce qui se passe dans la réimplantation de la rondelle vivante (4).

» Nos expériences sont en contradiction avec les derniers résultats de Barth. Elles ont porté sur six chiens qui ont été sacrifiés après 8, 18, 26, 35 jours, 4 mois et 6 mois.

» Au bout de 8 *jours*, la rondelle d'os mort est entourée partout de tissu fibreux formant capsule. Autour d'elle, l'os récepteur donne naissance, au-dessous du péricrâne, à un tissu ossiforme qui, par places, l'enchâsse comme la sertissure d'un verre de montre.

---

(1) Cette Communication a été complétée dans les *Archives de Médecine expérimentale* (sept. 1902).

(2) *Bulletin de la Société de Chirurgie,* 1882, p. 375.

(3) *Archiv für path. Anatomie und Physiologie,* 1882, p. 375.

(4) *Verhandlungen der deutschen Gesellschaft für Chirurgie,* 1893, p. 234, et *Beitrage zur path. Anat. und zur allgm. Pathologie,* t. XVII, 1895.

» Au-dessous du bord de l'os récepteur, la dure-mère présente aussi du tissu ossiforme nouveau. 18 *jours* après l'opération, la capsule fibreuse qui entoure et isole la rondelle est plus épaisse. Au pourtour de la rondelle, on note, entre l'os récepteur et la dure-mère, une néoformation osseuse très marquée. A ce niveau, la surface de l'os est irrégulière, et cet os est pénétré par du tissu inflammatoire péricranien.

» Après 35 *jours*, les néoformations ossiformes du bord de l'os récepteur et de la dure-mère sont assez abondantes, mais elles ne touchent ni ne pénètrent la rondelle, qui en reste isolée par du tissu conjonctif. La rondelle est à peine modifiée sur ses bords.

» 4 *mois* et 6 mois après l'opération, la rondelle conserve ses bords déchiquetés et irréguliers, sur lesquels s'insère le tissu conjonctif fibrillaire pourvu de petites cellules conjonctives, qui l'entoure; nous n'avons vu de cellules géantes à aucune époque du processus.

» Les néoformations ossiformes, notées du 8e au 35e jour, ont presque complètement disparu, remplacées par des travées fibreuses. Dans ces dernières on voit les cellules osseuses contenues dans les ostéoplastes se transformer directement en cellules étoilées du tissu conjonctif.

» En résumé, l'os mort reste à peu près tel qu'il a été implanté, entouré d'une capsule fibreuse. Il est possible qu'il se fragmente à la longue; mais sa résorption, même au bout de 6 mois, est insignifiante. Il se comporte presque comme un corps étranger. Ces conclusions ne sont valables que pour le crâne, la question des implantations dans la diaphyse et dans le canal médullaire des os longs étant réservée. »

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la maladie du Châtaignier causée par le* Mycelophagus Castaneæ. Note de M. L. Mangin, présentée par M. L. Guignard.

« La maladie du Châtaignier, désignée encore sous le nom de *maladie de l'encre, pied noir, phylloxera,* exerce ses ravages en France et à l'étranger depuis une trentaine d'années.

» Les observations que j'ai renouvelées à plusieurs reprises, depuis 1898, complétées par les données de l'enquête faite en 1902, sur l'initiative de M. le Directeur des Eaux et Forêts, permettent de préciser, en France, l'étendue et l'importance du mal.

» Sur 64 départements soumis à l'enquête, la maladie du Châtaignier est inconnue dans la plus grande moitié (37); parmi les départements où elle sévit, 10 présentent des dégâts insignifiants; dans 8 autres, la région dévastée ne dépasse pas 50^{ha}. La maladie a un caractère plus grave dans 9 départements : la Dordogne, le Gard, l'Ille-et-

Vilaine, le Morbihan, le Lot, où les étendues détruites oscillent entre 200^{ha} et 500^{ha} ; les Hautes-Pyrénées, où la destruction n'atteint pas 1000^{ha}, et enfin les Basses-Pyrénées, la Corrèze et la Haute-Vienne, où les châtaigneraies détruites comprennent plus de 1000^{ha}.

» Deux types de maladies confondues sous le même nom ont contribué à rendre contradictoires les résultats des observations publiées depuis l'origine de la maladie. Le premier type, que je nommerai *maladie d'épuisement* ou de *décrépitude*, est la conséquence du traitement barbare des Châtaigniers, affamés par l'enlèvement de la couverture, mutilés par des élagages très mal faits. Cette forme sévit isolément sur les arbres les plus âgés et ne se transmet pas d'un arbre à un autre. Quelques soins de culture et le maintien de la couverture ont suffi pour l'enrayer (Corrèze, Morbihan).

» Le second type, le seul dont il est question dans cette Note, est la vraie maladie du Châtaignier. Elle sévit dans tous les sols, cultivés ou non, épuisés par le ramassage des feuilles ou nourris par la couverture; dans les pentes rocheuses peu fertiles aussi bien que dans les plaines à sol riche et profond. Frappant sans distinction tous les arbres, vieux et décrépits, jeunes et vigoureux, cette maladie forme des taches parfois étendues qui s'irradient plus ou moins rapidement du point d'attaque; ces taches sont si semblables aux taches phylloxériques que les cultivateurs de certains cantons de l'Ardèche ont désigné la maladie sous le nom de *phylloxéra*.

» Les analyses comparatives de différents sols montrent que leur composition n'a aucune influence sur la maladie : les sols très riches se rencontrent parfois dans les régions dévastées (Saint-Pierreville), tandis que de beaux massifs de Châtaigniers croissent sur un sol pauvre (Vesseaux, Ardèche).

» Les organes aériens des arbres malades n'offrent pas d'altérations spéciales; seul le système radical est le siège des végétations fongiques nombreuses, dont les diverses espèces ont été successivement incriminées.

» Les observations que j'ai poursuivies pendant plusieurs années établissent que la maladie a son siège dans les mycorhizes qui sont détruites au fur et à mesure de leur apparition; cette destruction provoque une nécrose qui gagne peu à peu les racines les plus grosses jusqu'à la base du tronc.

» Le parasite, cause de cette destruction, est un champignon à mycélium délicat dont l'observation a été rendue possible malgré son extrême ténuité, à cause de la présence de la cellulose dans sa membrane, fait assez rare parmi les nombreuses espèces

qui pullulent dans le sol. Son mycélium est constitué par de très fins filaments ayant 1^{μ} à 2^{μ} de diamètre, parfois renflés en certains points et atteignant alors 3^{μ} à 4^{μ}; il est très irrégulièrement cloisonné.

» Ce parasite est le plus souvent entièrement immergé dans les mycorhizes, dispersant ses filaments très finement contournés dans le revêtement mycélien de celles-ci ou dans le tissu plus ou moins décomposé de la radicelle; il végète rarement à l'état de liberté dans le sol, ses filaments passant d'une mycorhize à la suivante au moyen de rameaux divariqués de faible longueur. Toutefois, il peut s'étendre à une grande distance d'un massif de mycorhizes à un autre, mais il emprunte alors pour cheminer un support ou un canal, constitué par les rhizomorphes d'autres espèces. Là, il s'anastomose avec le mycélium des rhizomorphes ou se loge dans l'espace tubulaire qu'ils déterminent, parfois même il pénètre dans les filaments mycéliens à l'intérieur desquels il s'allonge.

» C'est seulement dans ces rhizomorphes qu'il fructifie, assez rarement à la vérité, puisque j'ai vu les fructifications trois fois en quatre ans : Aulas (Gard), Saint-Pierreville (Ardèche).

» Les fructifications se présentent sous l'aspect de masses renflées plus au moins régulièrement, à l'extrémité de rameaux latéraux et ayant 6 μ à 8 μ de large ; ce sont là des formes jeunes. Dans d'autres rhizomorphes, les fructifications ont l'aspect de vésicules à parois minces, terminant toujours des rameaux, et ayant 20^{μ} de diamètre et renfermant une spore sphérique à membrane tantôt mince, tantôt très épaisse, ayant toutes les réactions de la callose. Sous cette forme, les fructifications sont identiques aux oospores des Péronosporées.

» Ainsi défini par son mycélium cellulosique très délicat, qui rappelle celui des Mucorinées, par ses fructifications semblables à celles des Péronosporées, le parasite qui détruit les mycorhizes des Châtaigniers me paraît constituer un genre nouveau dans le groupe des Oomycètes; je le désignerai sous le nom de *Mycelophagus Castaneæ* (Mangin).

» Je l'ai rencontré dans les régions les plus variées où la maladie du Châtaignier exerce ses ravages : Plos, Aubenas (Ardèche), Aulas (Gard), Lannemezan (Hautes-Pyrénées), vallée de la Nive (Basses-Pyrénées), dans le Morbihan, etc. Dans les racines d'arbres sains des mêmes régions et dans celles des Châtaigniers aux environs de Paris (Marly, Compiègne) il fait toujours défaut, au moins dans tous les échantillons que j'ai observés.

» L'étendue dévastée par la maladie du Châtaignier s'élève à environ 10000^{ha}. Bien qu'elle représente à peine le quart de la destruction opérée par des propriétaires imprudents par la vente des bois aux usines à extraits tanniques, il y a lieu de rechercher les moyens de l'enrayer.

» On ne peut guère songer à détruire le parasite qu'au moyen de substances gazeuses, et le sulfure de carbone, dont j'ai recommandé l'emploi,

paraît tout indiqué. Mais ce procédé ne peut être tenté que dans les sols meubles produisant les meilleures variétés de Châtaignes. Dans la plupart des châtaigneraies, l'impossibilité pratique de réaliser la sulfuration à cause de la nature rocheuse du sol, la dépense occasionnée pour protéger une culture déjà peu rémunératrice ne laissent d'autre ressource, pour protéger les parties saines, que la destruction des arbres malades.

» Dans une Communication plus étendue, j'indiquerai les procédés destinés à reconstituer les châtaigneraies dévastées. »

BOTANIQUE. — *Un nouveau genre de Chytridiacées:* le Rhabdium acutum. Note de M. **P.-A. Dangeard**, présentée par M. Guignard.

« Nous avons rencontré au mois de septembre dernier, dans une source d'eau ferrugineuse, des filaments de *Spirogyra* et d'*Œdogonium* dont la surface était recouverte par une quantité de petits tubes incolores de nature inconnue; on aurait pu facilement les confondre avec une Bactériacée filamenteuse quelconque en voie de développement.

» L'étude histologique de ces singulières productions et de cultures nombreuses nous a montré qu'il s'agit d'une Chytridiacée nouvelle d'organisation très simple : nous lui avons donné le nom de *Rhabdium acutum* à cause de sa forme en baguette très caractéristique.

» Le thalle du parasite consiste en un filament qui est fixé sur la paroi de l'algue par sa base; celle-ci perfore la membrane et se met en contact avec le protoplasma par une sorte de disque qui remplit l'office de suçoir; dans son passage à travers la membrane, le tube diminue de diamètre, comme il arrive fréquemment pour beaucoup d'autres champignons parasites; d'ordinaire, le disque suçoir prolonge directement le thalle; parfois, cependant, il est placé latéralement à une petite distance de la base. Le diamètre du tube oscille entre 2^{μ} et 4^{μ}; sa longueur atteint de 20^{μ} à 50^{μ} environ.

» Le thalle tout entier se transforme en un sporange, le nombre des zoospores est en général de seize : elles sortent lentement à l'extrémité antérieure du tube, l'une entraînant l'autre; le corps de la zoospore remplit complètement le diamètre du sporange. Devenue libre, la zoospore est réniforme, elle possède un flagellum qui est traîné à l'arrière pendant le mouvement. Au bout d'un certain temps d'activité, la zoospore se fixe sur la paroi de l'algue et presque aussitôt un prolongement perfore la membrane; la partie restée à l'extérieur s'allonge en un tube qui deviendra le sporange, celle qui a pénétré dans la cellule constitue le suçoir.

» L'étude histologique du parasite nous a fourni les résultats suivants : le thalle jeune ne renferme qu'un noyau très petit placé près de la base; un peu plus tard, ce noyau se porte dans la partie moyenne du tube, et son diamètre augmente : on peut

alors reconnaître facilement une membrane nucléaire, un nucléoplasme granuleux et un nucléole. Lors de la sporulation, le noyau se divise; on rencontre des sporanges renfermant 2, 4, 8 ou 16 noyaux; leur diamètre est égal à celui du filament; à chaque division, ils repassent à l'état de repos.

» On observe, au moment de la formation des zoospores, un cloisonnement qui débute dans la partie centrale et s'étend ensuite vers le sommet et vers la base; le nombre des compartiments ainsi délimités est de 16; il correspond par conséquent à la quantité des noyaux renfermés dans le sporange; un peu plus tard, ces cloisons s'effacent; le cytoplasme qui était homogène montre des granulations brillantes et de petites vacuoles, puis il se fragmente en zoospores.

» Tel est le développement de ce parasite : dans nos cultures, qui ont duré environ deux mois, il ne s'est rien produit qui puisse faire soupçonner l'existence d'organes sexuels.

» Le *Rhabdium acutum* possède des affinités multiples; sa place est à la base de la famille des Chytridiacées avec les genres *Sphaerita*, *Olpidium*, dont il possède la simplicité d'organisation; mais l'étude de son développement suggère la possibilité d'autres relations de parenté.

» En effet, nous venons de voir que la formation des zoospores est précédée d'une sorte de cloisonnement qui disparaît ensuite; ces phénomènes rappellent ceux qui se produisent dans le sporange des *Saprolegnia*. De plus, la succession des sporanges dans un même thalle paraît très rare chez les Chytridiacées; or elle a lieu normalement dans notre champignon; les sporanges successifs s'y emboîtent les uns dans les autres comme chez les *Saprolegnia*.

» Il semble, d'après cela, que l'on puisse considérer le genre *Rhabdium* comme effectuant la transition entre les Saprolégniacées et les Chytridiacées; en fait, s'il existait chez ce parasite un appareil végétatif distinct de l'appareil de végétation, nous n'hésiterions pas à le placer tout près des *Aphanomyces*, des *Pythium*, des *Saprolegnia*, dont il possède la forme filamenteuse. »

GÉOLOGIE. — *Phénomènes de charriage dans la Méditerranée orientale.* Note de M. L. Cayeux, présentée par M. Marcel Bertrand.

« J'ai fait connaître dans une Note précédente l'existence et l'importance du Jurassique supérieur et de l'Infracrétacé dans l'île de Crète [1]. Je me

---

[1] L. Cayeux, *Existence du Jurassique supérieur et de l'Infracrétacé dans l'île de Crète* (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903, p. 330-332).

propose d'étudier aujourd'hui : 1° les rapports stratigraphiques de ces terrains, que je représenterai par le symbole C-J (Crétacé-Jurassique), avec des calcaires d'âge plus récent à Rudistes et à Nummulites, que je désignerai pour la commodité de l'exposition sous le nom de calcaires E-C (Eocène-Crétacé); 2° certains dépôts du Péloponèse, attribués au tertiaire et que je crois secondaires.

» Ile de Crète. — 1° J'ai observé au sud-ouest de l'île le système inférieur C-J surmonté par les calcaires E-C. Les exemples de superposition normale des calcaires E-C au système inférieur C-J sont tout à fait exceptionnels et localisés au voisinage immédiat de la côte sud.

» 2° Partout ailleurs la masse C-J repose, soit sur les calcaires à Rudistes et à Nummulites, soit sur des terrains plus anciens. La surface de contact est un plan de glissement très net, visible en une foule de points. Le système C-J s'étend sur de vastes surfaces, et j'ai acquis la preuve qu'il couvrait primitivement l'île entière. Il n'en reste plus que les lambeaux épargnés par la dénudation générale.

» La conclusion qui s'impose, sans quitter le moins du monde le domaine des faits observés et indiscutables, c'est qu'une nappe très puissante de terrains jurassiques et infracrétacés a été déplacée en bloc, et chevauche tantôt sur des terrains plus récents, tantôt sur des terrains plus anciens, sur une longueur d'environ 250^{km}.

» Péloponèse. — Je crois pouvoir démontrer que ce phénomène de chevauchement existe également dans le Péloponèse avec une extension beaucoup plus grande.

» La série crétacée et tertiaire du Péloponèse — l'Argolide exceptée — comprend suivant M. Philippson [1]:

» Les *calcaires de Tripolitza* qui correspondent rigoureusement aux calcaires E-C de l'île de Crète, c'est-à-dire au Crétacé supérieur et au Nummulitique;

» Le *Flysch*, surmonté par les *couches d'Olonos*, considérées comme éocènes ou partiellement oligocènes. Au dire de M. Philippson, le Flysch et le système d'Olonos peuvent alterner et passer progressivement de l'un à l'autre; ils forment en réalité une unité indivisible au point de vue stratigraphique et tectonique.

» Je reconnais dans cette unité le système C-J de l'île de Crète. En conséquence, je range le Flysch et les couches d'Olonos dans les terrains secondaires. J'ai vu le système d'Olonos en quelques points du Péloponèse, et j'ai pu étudier à loisir leur prolongement dans la Crète occidentale; il fait évidemment partie du système C-J de l'île de Crète. Les seuls organismes connus dans ce terrain sont des Foraminifères et des Radiolaires. M. Steinmann [2] y a signalé des calcaires riches en Globigérines et en Textulaires ressemblant, à ce point de vue, à certains calcaires crétacés. Le même savant a noté que la faune de Radiolaires a une physionomie qui la rapproche bien plus de celle des silex et phosphates du Jurassique et du Crétacé que des formes

---

(1) A. Philippson, *Der Peloponnes*, 1892.

(2) Steinmann, *Einige Fossilreste aus Griechenland* (*Zeit. d. deut. geol. Ges.*, Bd. XLII, 1890, p. 770).

néogènes de la Sicile et des Barbades. Il n'y a donc aucune raison d'ordre paléontologique qui s'oppose à l'attribution des couches d'Olonos à la série secondaire, et ce que l'on sait de leurs microorganismes légitime cette conclusion.

» La même attribution semble interdite *a priori* pour le Flysch. M. Philippson a signalé, en effet, des intercalations de calcaires à Nummulites à la base de ce terrain. Les mêmes intercalations existent en grand nombre dans le système C-J de la Crète. Je démontrerai dans un travail détaillé qu'elles sont la conséquence du phénomène de charriage, puis de l'érosion qui, par places, fait apparaître des terrains nummulitiques, sous forme de lentilles de toutes dimensions, au milieu des couches secondaires. A la vérité, ces intercalations ne doivent pas entrer en ligne de compte pour fixer l'âge du Flysch. Ce terrain, comme les couches d'Olonos, dont il est d'ailleurs inséparable, est d'âge secondaire et il forme avec ces dernières un ensemble correspondant, comme je l'ai déjà dit, au système C-J de la Crète.

» M. Philippson a noté qu'il y a toujours *discordance* entre le Flysch et le calcaire de Tripolitza. En réalité, les rapports stratigraphiques du Flysch et des couches d'Olonos avec le calcaire de Tripolitza sont rigoureusement ceux que j'ai observés en Crète entre le système C-J et les calcaires E-C. Les coupes de M. Philippson, que l'on ne peut supposer avoir été faites pour appuyer la conclusion que je vais formuler, sont très probantes à ce sujet. Il y a donc dans le Péloponèse, comme dans l'île de Crète, une nappe de terrains secondaires sur les calcaires à Rudistes et à Nummulites. En un mot, le phénomène de chevauchement signalé en Crète se poursuit dans la Grèce continentale. La grande extension du Flysch et des couches d'Olonos, superposés au calcaire de Tripolitza, atteste l'importance de la nappe de recouvrement ainsi que l'ampleur du phénomène de charriage.

» L'exposé qui précède est forcément vague ou incomplet sur des points importants. Je ferai connaître plus tard toutes les données du problème que je viens de traiter rapidement. S'il est vrai que nos conceptions doivent se plier aux faits d'observation, en dépit des difficultés théoriques qu'elles peuvent présenter, la notion de charriage s'impose avec force dans l'espèce, car les faits invoqués pour l'île de Crète, en particulier, sont d'une netteté incomparable. Ils montrent l'existence, sur le parcours de l'arc dinaro-taurique de M. Suess, de complications tectoniques analogues à celles du système alpin; ils montrent enfin, comme le disait déjà en 1887 mon maître M. Marcel Bertrand, qu'on ne saurait se refuser à voir dans les « phénomènes grandioses de recouvrement » « une phase » normale des grands mouvements orogéniques (1). »

---

(1) Marcel Bertrand, *Ilot triasique du Beausset* (*Var*). *Analogies avec le bassin houiller franco-belge et avec les Alpes de Glaris* (*B. S. G. Fr.*, 3e série, t. XV, p. 667 et suiv.).

HYDROLOGIE. — *Absorption de l'ammoniaque par l'eau de mer.* Note de M. J. THOULET.

« En procédant au dosage de l'ammoniaque dissoute dans des échantillons d'eaux marines profondes, recueillis dans l'Atlantique nord et dans la Méditerranée par S. A. S. le Prince de Monaco à bord de son yacht *Princesse-Alice*, j'avais été frappé de ce fait, découvert fortuitement, qu'un échantillon s'enrichissait notablement en ammoniaque après avoir été filtré. Dans le but de m'éclairer sur les causes de cet enrichissement, j'ai procédé aux expériences suivantes :

» De l'eau distillée et de l'eau de mer, placées dans diverses conditions d'ailleurs identiques entre elles, ont été analysées au point de vue de l'ammoniaque par la méthode colorimétrique du réactif de Nessler. Les chiffres sont donnés en milligrammes d'ammoniaque par litre de liquide.

» 1. Eau distillée non filtrée et récemment bouillie; ammoniaque libre = $0^{mg},04$; ammoniaque album. = $0^{mg},04$. (Deux expériences concordantes.)

» Eau distillée filtrée une fois sur un filtre Schleicher (diam. = 12^{cm}) : ammoniaque libre = $0^{mg},08$; ammoniaque album. = $0^{mg},05$.

» Eau distillée filtrée deux fois : ammoniaque libre = $0^{mg},17$; ammoniaque album. = $0^{mg},10$.

» Eau distillée filtrée quatre fois : ammoniaque libre = $0^{mg},56$; ammoniaque album. = $0^{mg},21$.

» 2. Eau de mer (Méditerranée), non filtrée : ammoniaque libre = $0^{mg},08$; ammoniaque album. = $0^{mg},06$.

» Filtrée une fois : ammoniaque libre = $0^{mg},21$; ammoniaque album. = $0^{mg},10$.

» Filtrée deux fois : ammoniaque libre = $0^{mg},31$; ammoniaque album. = $0^{mg},14$.

» Filtrée quatre fois : ammoniaque libre = $0^{mg},81$; ammoniaque album. = $0^{mg},21$.

» Filtrée six fois : ammoniaque libre = $1^{mg},50$; ammoniaque album. = $0^{mg},25$.

» Filtrée deux fois sur filtres Schleicher et ensuite quatre fois sur du coton de verre : ammoniaque libre = $0^{mg},42$; ammoniaque album. = $0^{mg},38$.

» La faible augmentation de l'ammoniaque albuminoïde provient évidemment d'un résidu d'ammoniaque libre, échappé à la portion employée et résultant de la distillation fractionnée.

» 3. Eau de mer type, non filtrée : amm. libre = $0^{mg},04$; filtrée deux fois sur le même filtre : amm. libre = $0^{mg},33$; la même eau de mer type, filtrée sur le filtre ayant servi à l'expérience précédente : amm. libre = $0^{mg},05$.

» 4. Un filtre a passé la nuit dans une petite chambre où avaient été diffusées des vapeurs d'ammoniaque; le lendemain, on a filtré de l'eau de mer sur ce filtre. En outre, on a transvasé d'un flacon dans un autre, goutte à goutte, en se servant d'un entonnoir, mais sans aucun filtre, dans la même chambre, un échantillon d'eau distillée et d'eau de mer.

» Eau distillée type : amm. libre = $0^{mg},04$;

» Même eau versée goutte à goutte sans filtration : amm. libre = $0^{mg},69$;

» Eau de mer type : amm. libre = $0^{mg},04$;

» Même eau après double filtration dans l'atmosphère ordinaire sur du papier Joseph : amm. libre = $0^{mg},33$;

» Même eau après deux filtrations sur le filtre laissé dans une atmosphère ammoniacale : amm. libre = $1^{mg},00$;

» Même eau versée goutte à goutte dans une atmosphère ammoniacale : amm. libre = $0^{mg},56$.

» 5. Enfin 100^{cm^3} d'une eau de mer contenant $0^{mg},75$ d'ammoniaque libre par litre, ont été agités avec 30^{g} de quartz hyalin pulvérisé (diam. moyen des grains = $0^{mm},5$) et récemment calciné. La teneur en ammoniaque libre est restée de $0^{mg},75$.

» Il résulte de ces expériences que l'eau distillée, aussi bien que l'eau de mer, s'enrichissent en ammoniaque libre lorsqu'on les filtre; cet enrichissement, proportionnel au nombre des filtrations, ne dépend pas de la nature du filtre; il résulte d'une fixation de l'ammoniaque ambiante, par la matière de ce filtre. L'eau douce et l'eau salée absorbent directement l'ammoniaque diffusée dans l'atmosphère. L'eau de mer semble avoir pour l'ammoniaque un coefficient d'absorption plus élevé que celui de l'eau douce.

» Les premières portions d'eau passant sur un filtre dépouillent complètement ce filtre de l'ammoniaque y adhérant.

» La méthode d'analyse employée n'a pas été assez sensible pour manifester la fixation, par du quartz pulvérisé, de l'ammoniaque contenue dans l'eau de mer. »

M. T. Vuia adresse un « Projet d'aéroplane automobile ».

(Renvoi à la Commission d'Aéronautique.)

M. Finel adresse une Note « Sur l'utilisation, comme force motrice, des variations de température ».

A 4 heures un quart, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures et demie.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 19 janvier 1903.
(Suite.)

Libellus, post sæculum quam Joannes Bolyai de Bolya anno MDCCCII A. D. XVIII kalendas januarias Claudiopoli natus est, ad celebrandam memoriam ejus immortalem, ex consilio ordinis mathematicorum et naturæ scrutatorum regiæ litteratum universitatis Hungaricæ Francisco Josephinæ Claudiopolitanæ editus. Claudiopoli, MCMII; 1 fasc. in-8°. (Présenté par M. Darboux. Hommage de l'Université hongroise.)

Scientific papers, by John-William Strutt, Baron Rayleigh; vol. IV, 1892-1901. Cambridge, 1902; 1 vol. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

La lege del sistema planetario, l'armonia del moto dei suoi corpi, Giuseppe Borredon. Naples, 1902; 1 fasc. in-8°.

La Luna e la sorgente fisica del freddo, Giuseppe Borredon. Naples, 1902; 1 fasc. in-8°.

Das Epidiascop, grosser Apparat zur Projektion mit auffallenden und durchfallenden Licht und zur Mikroprojection, von Max Kohl. Chemniz-s.-S.; 1 fasc. in-4°.

Demonstrationsapparate für Telegraphie ohne Draht, von Max Kohl. Chemniz-s.-S.; 1 fasc. in-4°.

Annual report of the Board of Regents of the Smithsonian Institution, showing the operations, expenditures and condition of the Institution for the year ending june 30, 1901. Washington, 1902; 1 vol. in-8°.

Bulletin of the United States Fish Commission; vol. XX, for 1900, parts 1 and 2. Washington, 1902; 2 vol. in-4°.

Journal of the Academy of natural Sciences of Philadelphia; second series, vol. XII, parts 1, 2. Philadelphie, 1902; 2 fasc. in-f°.

Ouvrages reçus dans la séance du 2 février 1903.

Sur les Ochnacées, par Ph. Van Tieghem. (Extr. des *Annales des Sciences naturelles,* 8e série, Botanique, t. XVI, 1902.) Paris, Masson et Cie, 1902; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Leçons de Clinique médicale faites à l'hôpital Saint-Éloi de Montpellier, avril 1898 *à décembre* 1902, 4e série, par le Dr J. Grasset. Montpellier, Coulet et fils; Paris, Masson et Cie, 1903; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Bouchard. Hommage des éditeurs.)

Œuvres complètes de J.-C. Galissard de Marignac; hors série des *Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève;* t. II, 1860-1887. Paris, Masson et Cie; Genève, Berlin, s. d.; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. Ditte. Hommage de la famille de Marignac.)

Annales de l'Institut agronomique; 2[e] série, t. I : *L'Institut agronomique et son enseignement pendant les vingt-cinq premières années de son existence,* 1876-1901. Paris, 1903; 1 vol. in-8°.

La perfidie des homonymes, aloès purgatif et bois d'aloès aromatique, par le D[r] SAINT-LAGER. Lyon, imp. Rey, s. d.; 1 fasc. in-8°.

Être ou ne pas être. Alger, 1899; 1 fasc. in-8°. (Hommage du D[r] Gaubert.)

Annales de l'Institut Pasteur, publiées par M. E. DUCLAUX, Membre de l'Institut; 17[e] année, t. XVII, n° 1, 25 janvier 1903. Paris, Masson et C[ie]; 1 fasc. in-8°.

Revue maritime, publiée par le Ministère de la Marine; t. CLVI, 496[e] livraison, janvier 1903. Paris, R. Chapelot et C[ie]; 1 fasc. in-8°.

Annuaire de la Société météorologique de France; 5[e] année, janvier 1903. Paris, Gauthier-Villars; 1 fasc. in-8°.

Bulletin de la Société internationale des Électriciens; 2[e] série, t. III, n° 21, janvier 1903. Paris, Gauthier-Villars; 1 fasc. in-4°.

L'Électrochimie, revue mensuelle des Sciences et de l'Industrie. Directeur : ADOLPHE MINET; 9[e] année, n° 1, janvier 1903. Paris; 1 fasc. in-4°.

International Catalogue of scientific litterature, first annual issue : vol. VII, A. *Mathematics;* vol. V, E. *Astronomy;* vol. VIII, R. *Bacteriology.* Londres, Harrison et fils, 1902; 3 vol. in-8°. (Ouvrage souscrit par l'Académie des Sciences.)

U. S. Department of Agriculture : *Field operations of the Bureau of soils,* 1901; third Report, by MILTON WHITNEY; text and maps. Washington, 1902; 1 vol., 1 fasc. et 1 étui in-8°.

(*A suivre.*)